Vorträge und Diskussionen der 19. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft zu Bad Oeynhausen vom 22.—23. Oktober 1959

KOLLOID ZEITSCHRIFT

MAY 24 '60

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: E. ÜHLEIN, Frankfurt a. M. · Patentteil: J. REITSTÖTTER, München

Band 169 | März/April 1960 | Heft 1–2

INHALT

Originalarbeiten

Erbring, H. (Köln), Bericht über die 19. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft e. V. am 22./23. Oktober 1959 in Bad Oeynhausen 1

From the Washington Singer Laboratories Deptm. of Chem., University of Exeter (England)

Gregg, S. J., The Preparation of Highly Disperse Solids (with 7 figures in 16 details and 2 tables) . 5

Diskussion: *K. Hess-Hannover, J. L. von Eichborn-Bonn, U. Hofmann-Darmstadt, J. L. von Eichborn-Bonn, W. Albrecht-Düren*, Schlußwort: *S. J. Gregg-Exeter* 11

Aus dem Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg

Pfleger, Hans und *Hans Kautsky*, Lepidoide V. Kieselsäuresole als Lösungen zweidimensionaler Hochpolymerer (mit 6 Abbildungen und 4 Tabellen). 11

Diskussion: *K. Hess-Hannover, U. Hofmann-Darmstadt, O. Henning-Jena, H. L. Booij-Leiden, W. Noll-Leverkusen*, Schlußwort: *H. Pfleger-Marburg/L.* 17

Aus dem anorganisch-wissenschaftlichen und dem organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen

Noll, W., K. Damm und *R. Fauß*, Zur Kenntnis des Systemes SiO_2/H_2O. Silanol- und Wassergehalte in amorphen, hochkondensierten Kieselsäuren und ihr Verhalten bei De- und Rehydratisierung (mit 9 Abbildungen in 13 Einzeldarstellungen und 5 Tabellen) 18

Diskussion: *H. Scholze-Würzburg, U. Hofmann-Darmstadt, K. Damm-Leverkusen, W. Albrecht-Düren*, Schlußwort: *W. Noll-Leverkusen* 28

From the Royal Institute of Technology, Stockholm (Sweden)

Lindström, G. B. and *M. Mårtensson*, Some Preliminary Investigations by Means of Gas Adsorption on Sintered Porous Membranes for the Separation of the Uranium Isotopes by Gaseous Diffusion (with 7 figures) 28

Diskussion: *H. Erbring-Köln*, Schlußwort: *M. Mårtensson-Stockholm* 34

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 209 Abbildungen in 296 Einzeldarstellungen und 27 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Titangesellschaft mbH., Leverkusen 1

Becker, Heinz, Heinz Rechmann und *Peter Tillmann*, Beitrag zur sedimentationsanalytischen Korngrößenbestimmung im Äquivalentdurchmesserbereich von 0,1 bis 10 μ (mit 6 Abbildungen und 1 Tabelle) 34

Diskussion: *H. J. O. Breitner-Hamburg, M. Schönamsgruber-Köln, R. Köhler-Düsseldorf*, Schlußwort: *H. Rechmann-Opladen* 41

Aus der Forschungsabteilung der Molykote, Produkt.-Ges. m. b. H., München

v. Eichborn, Joh. Ludw., Kolloidkundliche Probleme bei der Sedimentationsanalyse von Pulvern in Flüssigkeiten. I. Grenzen und Erweiterungen des Stokesschen Einzelkugelgesetzes im Bereich viskositätsbestimmter Umströmung (mit 6 Abbildungen und 1 Tabelle) 41

Diskussion: *U. Hofmann-Darmstadt*, Schlußwort: *J. L. v. Eichborn-Bonn* 57

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Hofmann, Ulrich, Der Verlauf der Quellung bei Kollagen, Schichtsilikaten, Polyphosphaten und Nukleinsäuren (mit 22 Abbildungen in 39 Einzeldarstellungen und 4 Tabellen) 58

Diskussion: *K. Hess-Hannover, R. Köhler-Düsseldorf, J. L. v. Eichborn-Bonn*, Schlußwort: *U. Hofmann-Darmstadt* 71

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Lorand Universität Budapest (Ungarn)

Buzágh, A., Über die Löslichkeit des Kollagens in verschiedenen Pufferlösungen (mit 4 Abbildungen und 1 Tabelle) 72

Diskussion: *U. Hofmann-Darmstadt*, Schlußwort: *A. Buzágh-Budapest* 76

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Henning, O., Untersuchungen über die Gelierung von Seifen mit Kohlenwasserstoffen (mit 19 Abbildungen in 24 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen) 76

Diskussion: *H. L. Booij-Leiden, O. Henning-Jena, H. Erbring-Köln, O. Henning-Jena, J. L. v. Eichborn-Bonn, O. Henning-Jena* 85

Aus dem Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel

Thiele, Heinrich und *Jost Lange*, Über Feldausnützung bei Elektrodialyse (mit 7 Abbildungen) 86

Diskussion: *P. Patt-Köln, K. Jäckel-Ludwigshafen/Rhein, H. Thiele-Kiel* 90

Aus dem Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover

Scheele, Walter, Zur Kinetik der Thiuram-Vulkanisation in Gegenwart von hochdisperser Kieselsäure. 31. Mitteilung der Reihe „Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate" (mit 18 Abbildungen in 24 Einzeldarstellungen) 91

Diskussion: *W. Noll-Leverkusen*, Schlußwort: *W. Scheele-Hannover* 102

Aus der Universität Andalas, Bukittinggi, Sumatra (Indonesien)

Samygin, M. M., Über die Oberflächeneigenschaften des frischen und stabilisierten Latex (mit 3 Abbildungen und 2 Tabellen) 102

Diskussion: *S. A. Troelstra-Eindhoven, H. Erbring-Köln, W. Dierichs-Düsseldorf, J. L. v. Eichborn-Bonn, F. H. Müller-Marburg*, Schlußwort: *M. M. Samygin-Bukittinggi* 106

Aus dem Institut Pasteur, Paris (Frankreich)

Dervichian, D. G., Die Molekularassoziation zwischen Alkoholen und Fettsäuren in wäßrigen Phasen und das Solubilisierungsproblem (mit 4 Abbildungen und 1 Tabelle) 107

Diskussion: *O. Henning-Jena, H. Erbring-Köln, H. J. van den Berg-Eindhoven, P. Ekwall-Åbo, J. L. von Eichborn-Bonn*, Schlußwort: *D. G. Dervichian-Paris* 111

(Fortsetzung nach Textschluß)

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 169 März/April 1960 Heft 1–2 *)

Bericht über die 19. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft e.V. am 22./23. Oktober 1959 in Bad Oeynhausen

Von H. Erbring (Köln)

Begrüßungsabend

Am Abend des 21. Oktober versammelten sich die in Oeynhausen eingetroffenen Teilnehmer der Hauptversammlung zu einem inoffiziellen Begrüßungsabend im neu errichteten Bar-Raum des Großen Kurhauses. Es waren annähernd 50 Personen erschienen.

1. Sitzung

am Donnerstag, dem 22. Oktober 1959 im Kursaal des Großen Kurhauses des Staatsbades Oeynhausen.

Beginn: 9.15 Uhr.

Vorsitzender: Herr *Erbring*.

Der Vorsitzende eröffnet die Versammlung mit den Worten:

Meine Damen und Herren!

Ich heiße Sie zu unserer diesjährigen wissenschaftlichen Hauptversammlung, der neunzehnten seit Bestehen unserer Gesellschaft, der sechsten seit ihrer Neuerrichtung im Jahre 1949, herzlich willkommen und gebe meinem Wunsche für einen erfolgreichen Verlauf der Tagung Ausdruck.

Ich begrüße in gleicher Weise herzlich Mitglieder wie Gäste aus den gespaltenen Teilen unseres Vaterlandes, in besonderem Maße aber die vortragenden Kollegen des In- und Auslandes, deren Ausführungen über ihre neuesten Forschungsergebnisse mit Sicherheit in unserem Kreis auf fruchtbaren Boden treffen werden. Denn es gibt wohl keinen berufeneren Kreis als den unserer Gesellschaft, vor dem Forschungsergebnisse über Grenzflächenprobleme, Verhalten und Eigenschaften von Kolloiden oder Makromolekülen oder allgemein Dispersoiden zur gegenseitig befruchtenden Diskussion gestellt werden könnten.

Wie bei jeder unserer Hauptversammlungen haben wir die Freude und Ehre, auch heute wieder eine Reihe von ausländischen Gästen begrüßen zu dürfen, und zwar aus Belgien, England, Finnland, Frankreich, Holland, Indonesien, Jugoslawien, Österreich, Schweden, der Schweiz, Spanien, Ungarn, den Vereinigten Staaten. Besondere Grüße für ein erfolgreiches Gelingen unserer Tagung haben uns gesandt unsere Ehrenmitglieder *Martin H. Fischer*-USA und *Samec*-Jugoslawien. Wir danken ihnen hierfür.

Meine sehr verehrten Kollegen aus dem Ausland! Möge durch persönlichen Kontakt zwischen Ihnen und Ihren deutschen Fachgenossen über Ihr engeres Thema hinausgehend das freundschaftliche Band tiefer und enger verknüpft werden.

Ich heiße weiterhin herzlich willkommen die anwesenden Vertreter befreundeter wissenschaftlicher Gesellschaften.

Meine Damen und Herren! Es sind fast genau 10 Jahre verstrichen, seitdem am 16. Oktober 1949 auf Grund meines seinerzeitigen Aufrufes an die wissenschaftliche Fachwelt die Kolloid-Gesellschaft in Wiesbaden nach dem Zusammenbruch neu gegründet wurde. Wir dürfen mit Stolz auf die hinter uns liegenden 10 Jahre zurückblicken. Die Berechtigung der Existenz unserer Gesellschaft ist nach ihrem Erfolg zu messen. Erfolgreich aber dürfen wir die seit dieser Zeit abgehaltenen wissenschaftlichen Hauptversammlungen bezeichnen, erfolgreich deshalb, weil unsere Tagungen heute nach wie vor das einzige Forum darstellen, vor dem die Pflege der Kolloidwissenschaft in ihrem gesamten Querschnitt durch Vortrag und Diskussion gefördert werden konnte. An diesem Erfolg aber sind Sie alle beteiligt, insbesondere natürlich die große Zahl von Fachkollegen, die im Verlaufe dieser 10 Jahre zu uns gesprochen haben. Hierfür möchte ich anläßlich des Abschlusses dieses ersten Dezenniums ihnen allen Dank sagen.

*) Dieses Heft enthält sämtliche Vorträge, gehalten auf der 19. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft vom 22.–23. Oktober 1959 in Bad Oeynhausen. Die Vorträge erscheinen *unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren* in Verbindung mit der *Kolloid-Gesellschaft*.

Die Herausgeber

Anläßlich dieses neuen Abschnittes in der Geschichte unserer Gesellschaft hat der Vorstand beschlossen, zwei Preisverleihungen für die Zukunft zu beschließen, die alle zwei Jahre anläßlich unserer Hauptversammlung verteilt werden sollen. Es ist dies der *Wolfgang-Ostwald*-Preis, der für hervorragende Leistungen zur Förderung der reinen oder angewandten Kolloid-Wissenschaft verliehen werden soll und mit einer Urkunde und einem Geldbetrag von DM 1000,– verbunden sein wird. Und es ist dies weiterhin ein Stipendium der Gesellschaft an einen jungen deutschen Fachkollegen, der auf dem Gebiete der Kolloidchemie oder ihr nahestehender Fachgebiete tätig ist und die wissenschaftliche Laufbahn einschlagen möchte. Dieses Stipendium soll mit einem Geldbetrag von DM 2000,– verbunden sein. Beide Vorschläge bedürfen selbstverständlich der Zustimmung der morgigen Mitgliederversammlung, der auch die genauen Bestimmungen und Paragraphen noch zur Entscheidung vorgelegt werden.

Ich denke, daß durch Schaffung dieser Preise zugleich auch ein ehrendes Andenken an den Gründer unserer Gesellschaft *Wolfgang Ostwald* gewahrt wird.

Meine Damen und Herren! Auf unserer diesjährigen Tagung kristallisieren sich schwerpunktsmäßig zwei Forschungsgebiete besonders heraus. Es sind dies erstens Fragen aus dem anorganischen Gebiet unserer Wissenschaft, gleichsam aus dem Gebiet der anorganischen Dispersoide; zum anderen werden wir diskutieren über spezielle Eigenschaften einiger Biokolloide. Ich denke, daß durch Herausstellung dieser beiden Forschungsgebiete, verbunden durch allgemeine kolloid- bzw. physikalisch-chemische Betrachtungen von Assoziationsvorgängen in Lösungen, das Interessengebiet weit genug gespannt ist, um Anregungen nach der einen oder anderen Seite vermitteln zu können.

Zum Schluß sei mir gestattet, noch zwei Anliegen vorzutragen. Es ist dies zunächst der Dank an die Kurdirektion des Staatsbades Oeynhausen, die uns auch in diesem Jahre wieder gastlich in ihren Räumen aufgenommen hat. Und es ist weiterhin die Bitte an die Vortragenden, die im Programm vorgesehenen Redezeiten einzuhalten mit Rücksicht auf die jeweils anschließenden Redner und damit auf den reibungslosen Ablauf der Tagung.

Meine Damen und Herren! Ehe ich nunmehr die Tagung für eröffnet erkläre, habe ich die schmerzliche Pflicht, Sie vom Ableben folgender Mitglieder in Kenntnis zu setzen. Es sind dies

Dr. *Hugo Elling*-Oberbruch,
Prof. Dr. *Walter Fuchs*-Aachen,
Prof. Dr. *Gustav Hüttig*-Graz,
Prof. Dr. *Ernst Jenckel*-Aachen,
Prof. Dr. *Wilfried Meyer*-Berlin.

Ich bitte Sie, sich von den Plätzen zu erheben. Die Gesellschaft wird ihren verstorbenen Mitgliedern ein ehrendes Andenken bewahren. Ich danke Ihnen!

1. Vortrag des Herrn *S. J. Gregg*-Exeter: The preparation of highly disperse solids.

   An der Aussprache beteiligen sich die Herren: *K. Hess, U. Hofmann, J. L. von Eichborn, W. Albrecht.*

2. Vortrag des Herrn *H. Pfleger*-Marburg: Kieselsäuresole als Lösungen zweidimensionaler Hochpolymerer.

   An der Aussprache beteiligen sich die Herren: *K. Hess, U. Hofmann, O. Henning, H. L. Booij, W. Noll.*

3. Vortrag des Herrn *K. Damm*-Leverkusen: Neue Untersuchungen zur Bestimmung von OH- und H_2O-Gehalten in Kieselsäuregelen.

   An der Aussprache beteiligen sich die Herren: *Scholze, U. Hofmann, W. Albrecht, Scheele.*

4. Vortrag des Herrn *M. Martensson*-Stockholm: Untersuchungen der Gasadsorption an gesinterten porösen Membranen zum Zwecke der Anreicherung der Uran-Isotope nach dem Gasdiffusionsverfahren.

   An der Aussprache beteiligt sich Herr *H. Erbring.*

5. Vortrag des Herrn *H. Rechmann*-Leverkusen: Beitrag zur sedimentationsanalytischen Korngrößenbestimmung im Äquivalentdurchmesserbereich von 0,1 bis 10 μ.

   An der Aussprache beteiligen sich die Herren: *J. L. von Eichborn, Breitner, Schönamsgruber, R. Köhler.*

6. Vortrag des Herrn *J. L. von Eichborn*-Bonn: Kolloidkundliche Probleme bei der Sedimentationsanalyse, insbesondere von Böden und deren „Tonfraktion".

   An der Aussprache beteiligt sich Herr *U. Hofmann.*

Schluß der Sitzung: 13.00 Uhr.
Anwesend: etwa 140 Personen.

2. Sitzung

am Donnerstag, dem 22. Oktober 1959 im Kursaal des Großen Kurhauses des Staatsbades Oeynhausen.

Beginn: 15.00 Uhr.

Vorsitzender: Herr *H. Erbring.*

1. Vortrag des Herrn *U. Hofmann*-Darmstadt: Der Verlauf der Quellung bei Kollagen, Schichtsilikaten, Polyphosphaten und Nucleinsäuren.
   An der Aussprache beteiligen sich die Herren: *K. Hess, R. Köhler.*

2. Vortrag des Herrn *A. Buzágh*-Budapest: Über die Löslichkeit des Kollagens in verschiedenen Pufferlösungen.
   An der Aussprache beteiligt sich Herr *U. Hofmann.*

   16.35 Uhr: Die Teilnehmer treffen sich zu einer Tasse Kaffee im Foyer des Kursaales.

3. Vortrag des Herrn *O. Henning*-Jena: Untersuchungen über die Gelierung von Seifen mit Kohlenwasserstoffen.
   An der Aussprache beteiligen sich die Herren: *H. L. Booij, H. Erbring.*

4. Vortrag des Herrn *H. Thiele*-Kiel: Feldausnützung bei Elektrodialyse.
   An der Aussprache beteiligen sich die Herren: *P. Patt, K. Jäckel.*

   Schluß der Sitzung: 18.45 Uhr.

   Anwesend: etwa 140 Personen.

   20.00 Uhr: Literarischer Kabarettabend (Arche Nova) im Kurtheater auf Einladung der Kolloid-Gesellschaft.

3. Sitzung

am Freitag, dem 23. Oktober 1959 im Kursaal des Großen Kurhauses des Staatsbades Oeynhausen.

Beginn: 9.00 Uhr.

Vorsitzender: Herr *H. Erbring.*

1. Vortrag des Herrn *W. Scheele*-Hannover: Zur Kinetik der Thiuramvulkanisation in Gegenwart von hochdisperser Kieselsäure.
   An der Aussprache beteiligt sich Herr *W. Noll.*

2. Vortrag des Herrn *M. M. Samygin*-Bandung: Über die Oberflächeneigenschaft des frischen und stabilisierten Latex.
   An der Aussprache beteiligen sich die Herren: *S. A. Troelstra, H. Erbring, H. Lange, W. Dierichs, J. L. von Eichborn.*

3. Vortrag des Herrn *W. Stoeckenius*-New York: Die Ausbildung von Myelin-Figuren sowie Mikroemulsionen und ihre Darstellung im Elektronenmikroskop.
   An der Aussprache beteiligen sich die Herren: *A. Kleinschmidt, H. L. Booij.*

4. Vortrag des Herrn *D. G. Dervichian*-Paris: Die Molekularassoziation zwischen Alkohol und Fettsäuren in wäßrigen Phasen und das Solubilisierungsproblem.
   An der Aussprache beteiligen sich die Herren: *H. Thiele, O. Henning, H. Erbring, H. J. van den Berg, J. L. von Eichborn.*

5. Vortrag des Herrn *P. Ekwall*-Åbo: Assoziations- und Phasengleichgewichte bei der Einwirkung von Paraffinkettenalkoholen an wäßrigen Lösungen von Assoziationskolloiden.
   An der Aussprache beteiligen sich die Herren: *D. G. Dervichian, J. L. von Eichborn.*

6. Vortrag des Herrn *H. Lange*-Düsseldorf: Einfluß von grenzflächenaktiven Stoffen und Schutzkolloiden auf die Stabilität hydrophober Sole und Dispersionen bei hoher Elektrolytkonzentration.
   An der Aussprache beteiligen sich die Herren: *H. Hunsmann, S. A. Troelstra, H. Erbring.*

7. Vortrag des Herrn *F. Krleza*-Sarajewo: Die Regel von *Schulze-Hardy* und von *Burton-Bishop* bei der Koagulation positiver Al-hydroxydsole.

   Schluß der Sitzung: 12.50 Uhr.

   Anwesend: etwa 120 Personen.

Ordentliche Mitgliederversammlung

am Freitag, dem 23. Oktober 1959 im Kursaal des Großen Kurhauses des Staatsbades Oeynhausen.

Beginn: 14.45 Uhr.

Vorsitzender: Herr *H. Erbring.*

Der Vorsitzende gibt zunächst einen kurzen Überblick über die Entwicklung der Gesellschaft sowie über den Kassenbestand, welch letzterer nach Begleichung der Verbindlichkeiten für die Tagung ca. DM 10000,– betragen wird (Prüfung der Kasse durch zwei

Mitglieder). Antrag des Herrn *Ehlers*, den Vorstand zu entlasten – angenommen. Herr *Scheele* dankt im Namen der Mitglieder Herrn *Erbring* für seine Tätigkeit als Vorsitzender, insbesondere für die Vorbereitung der Hauptversammlung. (Anhaltender Beifall.) Antrag des Herrn *Scheele*, Herrn *Erbring* zum 1. Vorsitzenden wiederzuwählen – einstimmig angenommen. Antrag des Herrn *Erbring*, zu stellvertretenden Vorsitzenden die Herren *Scheele* und *Köhler* zu wählen – angenommen. Alle drei Herren nehmen die Wahl an. Herr *Erbring* erklärt, daß er in nicht allzu ferner Zeit einen Wechsel in der Leitung der Kolloid-Gesellschaft für zweckmäßig hält.

Antrag des Herrn *Köhler*, die Satzungen der Kolloid-Gesellschaft gemäß Beschluß des Vorstandes durch zwei zusätzliche Paragraphen 10 und 11 zu ergänzen – angenommen. Antrag des Herrn *Scheele*, das in § 11 der Satzung bestimmte Stipendium der Kolloid-Gesellschaft führt den Namen „*Richard-Zsigmondy*-Stipendium" – angenommen. Die beiden Paragraphen haben folgenden Wortlaut:

§ 10

Wolfgang-Ostwald-Preis

Die Kolloid-Gesellschaft verleiht für hervorragende Leistungen zur Förderung der reinen oder angewandten Kolloid-Wissenschaft alle zwei Jahre den *Wolfgang-Ostwald*-Preis.

Der Preis besteht aus einer Urkunde, einer Gedenkmünze und einem Geldbetrag von DM 1000,—. Die Preisverleihung erfolgt ohne Rücksicht auf die Nationalität oder Rasse des Preisträgers. Der Preisträger wird durch ein Preisrichterkollegium bestimmt, dem außer dem Vorstand des Vereins zwei weitere vom Vorstand zu bestimmende, namhafte Kolloidforscher angehören. Das Preisrichterkollegium muß vor seiner Entscheidung alle Ehrenmitglieder um ihre Meinung befragen. Es kann weitere namhafte Fachgenossen um ihre Meinung befragen.

Die Preisverteilung erfolgt erstmals während der Hauptversammlung im Jahre 1961 und soll von da ab auf der jeweiligen Hauptversammlung erfolgen.

§ 11

Richard-Zsigmondy-Stipendium der Kolloid-Gesellschaft

Die Kolloid-Gesellschaft verleiht alle zwei Jahre ein Stipendium an einen jungen deutschen Kolloidchemiker, der die Absicht hat, sich weiterhin wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet der Kolloidchemie oder ihr nahestehender Fachgebiete zu widmen, und bereits seine besondere wissenschaftliche Qualifikation durch Experimentaluntersuchungen bewiesen hat.

Das Stipendium besteht aus einer Urkunde und einem Betrag von DM 2000,—. Der Stipendiat hat die freie Verfügung über den Geldbetrag.

Der Stipendiat wird durch ein Kollegium bestimmt, dem außer dem Vorstand zwei weitere vom Vorstand zu bestimmende namhafte Kolloidchemiker, die möglichst Hochschullehrer sein sollen, angehören. Es steht diesem Kollegium frei, vor der Verleihung noch andere namhafte Fachgenossen, insbesondere Hochschullehrer, um ihre Meinung zu befragen.

Die Verleihung erfolgt erstmals während der Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft im Jahre 1961 und soll von da ab zu den jeweiligen Hauptversammlungen geschehen.

Herr *von Eichborn* regt an, in Anbetracht der internationalen Ausbreitung der Kolloid-Gesellschaft auch ausländische Fachgenossen zu Vorstandsmitgliedern zu wählen. Bei der Diskussion wird festgestellt, daß der Vorstand ein geschäftsführendes Organ ist und daß somit eine Wahl von Ausländern zu Vorstandsmitgliedern wegen der zu großen Entfernung ihres Wohnsitzes nicht zweckmäßig erscheint. Der Grundgedanke der Anregung des Herrn *von Eichborn* wird indessen begrüßt.

Der Vorstand wird für spätere Zeit Vorschläge über die Beteiligung namhafter nichtdeutscher Fachgenossen an der Leitung der Kolloid-Gesellschaft machen. Man denkt an Neuernennung von Ehrenmitgliedern oder an die Bestellung eines Vorstandsrates, etwa wie er in der Kolloid-Gesellschaft vor dem zweiten Weltkrieg bestanden hat.

Schluß der Mitgliederversammlung: 15.30 Uhr.

Anwesend: 30 Personen.

4. Sitzung

am Freitag, dem 23. Oktober 1959 im Kursaal des Großen Kurhauses des Staatsbades Oeynhausen.

Beginn: 15.40 Uhr.

Vorsitzender: Herr *H. L. Booij*.

1. Vortrag des Herrn *M. Ulmann*-Berlin: Die papierchromatographische Trennung von Stärkekomponenten.

   An der Aussprache beteiligen sich die Herren: *R. Köhler*, *H. Erbring*, *P. Patt*, *K. Richter*.

   16.20 Uhr: Die Teilnehmer treffen sich zu einer Tasse Kaffee im Foyer des Kursaales.

2. Vortrag des Herrn *H. L. Booij*-Leiden: Zur Kolloidchemie des Protoplasmas und das Problem der Permeabilität.

   An der Aussprache beteiligt sich Herr *W. Scheele*.

3. u. 4. Vorträge des Herrn *A. Kleinschmidt*-Frankfurt: Molekulare Morphologie von Desoxyribonucleinsäure.

Biochemisches Verhalten von Desoxyribonucleinsäure.

5. Vortrag des Herrn *M. Gehatia*-Frankfurt: Molekulargewichtsbestimmungen von Desoxyribonucleinsäure in der Ultrazentrifuge.

An der Aussprache beteiligt sich Herr *D. G. Dervichian.*

Herr *A. Buzágh*-Budapest spricht im Namen aller Anwesenden Herrn *Erbring* den Dank aus für Vorbereitung und gutes Gelingen der Tagung.

Schluß der Sitzung: 18.30 Uhr.

Anwesend: etwa 100 Personen.

Abschlußabend mit gemeinsamem Abendessen im Großen Kurhaus.

From the Washington Singer Laboratories Deptm. of Chem., University of Exeter (England)

The Preparation of Highly Disperse Solids

By S. J. Gregg

With 7 figures in 16 details and 2 tables

(Received November 7, 1959)

Highly disperse (or 'active') solids are of importance in a number of fields, e. g. as adsorbents, as catalysts, as fillers, or in processes where the solid is required to react rapidly with reagents. They may be defined as solids having a large specific surface S, i. e. greater than, say, 1 square metre per gram. On the arbitrary model of equal-sized cubes, this implies a cube length of $l = 6\,(\varrho\, S \times 10^4)$ cm. where ϱ is the true density of the solid; and for a typical solid with $\varrho = 3$, l then comes out as 1.5 μ. Thus in round figures a highly disperse solid may be taken as one having a specific surface above ca. 1 square metre per gram or a partial size below ca. 1 μ.

A number of general methods are available for the preparation of highly disperse solids and they may be conveniently classified around the words of *Francis Bacon*, written more than three hundred years ago:

"The manner of reducing a Body to Powder, contributes greatly to the opening, rarifying or expanding of that Body. But the reduction of a body to Powder by simple triture, or by filing, is one thing; by chemical Sublimation, another; by Corrosion with acid Spirits, another; and by Calcination, another; so as to have very different Effects". Thus we have the following methods:

1. *'Triture'* – i. e. fine grinding.

2. *'Calcination'* – A parent solid. A is decomposed by heating to give the active solid B, along with a gaseous product:

$$\text{Solid } A \rightarrow \text{Solid } B + \text{Gas},$$

as in the decomposition of $Mg(OH)_2$ to give active MgO (1).

3. *'Chemical Sublimation'* – This is exemplified in the preparation of evaporated metal films which, at low temperature, have relative large specific surfaces; or in the preparation of oxide smokes from metals.

4. *'Corrosion with acid Spirits'* – An inactive solid is treated with a reagent which dissolves out one constituent of a mixture or compound leaving the other behind in a highly disperse condition; e. g. preparation of activated *Fullers'* earth by treatment with acid, or of *Raney* nickel catalyst by leaching out the aluminium from a Ni-Al alloy by means of NaOH. Another important method, not considered by *Bacon*, is

5. *Precipitation.* This is used, for example, for the preparation of gels such as silica gel or ferric oxide gel which are subsequently dried off to form xerogels.

Most of the present paper will deal with grinding, with the addition of a few observations on calcination and on precipitation. I hope to show how some relatively simple techniques, notably the sorption of vapours and thermogravimetric analysis in air or in vacuum, can yield useful information on the preparation and properties of highly disperse solids by these three methods.

Fine Grinding. There has been much research on the mechanics of grinding and on its efficiency, but comparatively little on the effect of milling on the bulk and the 'surface' properties of the solid. It is well recognised that the reduction in particle size (i. e. increase in specific surface) is opposed by the tendency of fine or thin particles to adhere to one another, thus leading to

aggregation and tending to produce a reduction in area (2, 3) (*Bradshaw*). If the opposing processes proceed at equal rates, then, as *Hüttig* (4) has emphasised, a "grinding equilibrium" will be set up in which the specific surface or other measure of particle size will remain constant; indeed, prolonged grinding may actually favour the re-adhesion process and thus bring about a progressive reduction in specific surface area after a maximum has been reached (5).

In addition, grinding may distort the lattice and thereby modify the 'bulk' as well as the 'surface' properties of the solid; and if the grinding takes place in the presence of a gas which can react with the solid, its surface may become covered with a chemisorbed layer which is different *chemically* as well as physically, from the underlying solid.

These points may be illustrated by reference to a number of solids:

(i) *Graphite.* A sample of artificial graphite was ground in a ball mill and samples were withdrawn at intervals for examination (6).

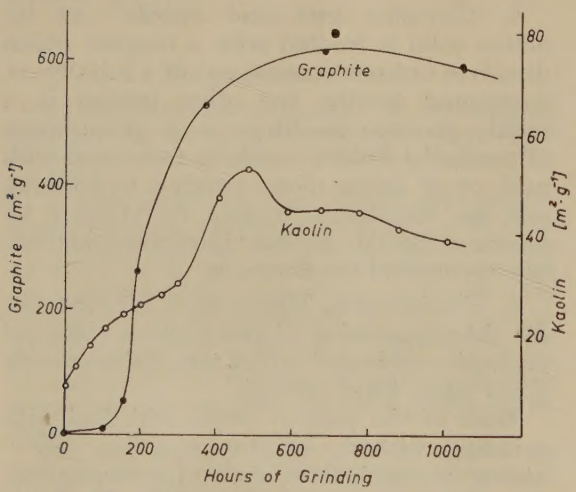


Fig. 1. The grinding of graphite and of kaolin. The specific surface area measured by sorption of nitrogen at — 183° C is plotted against the time of grinding

The specific surface determined by the BET method, using sorption of nitrogen at — 183° C, showed little change for the first few hours, and then it increased rapidly until at ca. 600 hours a near-steady state set in when little further change in specific surface occurred (fig. 1).

By vacuum degassing of each sample (by outgassing at 100°, then raising its temperature to 1000°, in a vacuum balance (7) and measuring the loss in weight) the content of chemisorbed oxygen was determined; and assuming, as seems reasonable, (a) that the chemisorption of oxygen occurs at the ends of graphite sheets rather than on their faces (8), and (b) that the physical sorption of nitrogen occurs over the whole surface of the particles, it is possible to calculate the ratio of the area of end faces to that of the basal planes. Thus one arrives at a shape factor (table 1).

Table 1

Grinding of Graphite (6)

Milling Time hours	δ Å	L Å	L/δ
0	1100	13600	12 · 0
144	460	490	1 · 1
192	51	210	4 · 1
372	27	65	2 · 4
684	29	57	2 · 0
1044	38	50	1 · 3

δ = thickness of crystallite
L = length of crystallite

Thus up to 144 hours the main action is fracture across the platelets with relatively little change in the thickness, so that the shape factor alters markedly. Shearing of the plates is difficult so long as they are large, because the *van der Waals* forces resisting the shearing are correspondingly large, being proportional to the area of the graphite sheets. When the sheets have become small enough in area, shearing can commence, and from 192 to 372 hours both shearing (which reduces δ) and fracture (which reduces L) take place side by side. During this period adhesion becomes appreciable, but it is not the exact reverse of the shearing and fracture process: the plates do not stick together to form thicker and larger plates resembling the original ones, but they form a random aggregate. This is evidenced by the isotherms of butane on the samples; these give indication of a large and increasing interstitial volume between the particles, and a wide distribution of pore sizes between about 15 Å and many thousands of Å.

The minimum size reached corresponding to point X on the graph is very small – ca. 50 Å diameter by 27 Å thick. Presumably this size is a function of the particular graphite chosen and depends on the distribution of faults present in the material as a result of its mode of preparation.

Lattice distortion was not directly tested for in this study; but *Bacon* (9), working with Ceylon graphite, found that on long grinding the lattice became increasingly disordered.

(ii) *Kaolin.* It has been known for some time that grinding increases the base exchange capacity of kaolin and the rate at which it is attacked by acids (10). In a systematic study (5) along lines similar to those just described, the results for specific surface (fig. 1) were qualitatively similar to those for graphite, but the maximum area

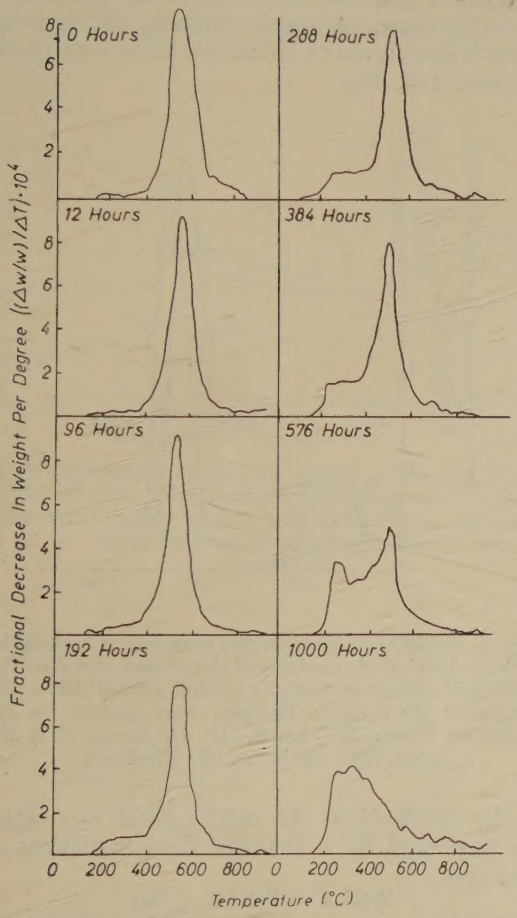


Fig. 2. Grinding of kaolin. The thermogravimetric analysis of the ground samples. In each graph the fractional loss of weight per degree is plotted against the temperature of the furnace. The time of grinding is marked on each sample

reached was much less (only about $55\,m^2g.^{-1}$ as compared with about $620\ m^2\ g.^{-1}$) and the minimum mean size of the particles was correspondingly greater. The data did not permit an assessment of particle shape but clear evidence of lattice distortion was obtained: thermogravimetric analysis in vacuo (raising the temperature at 3° per minute in a vacuum balance) showed that the total loss in weight, w, between 100° and 900° C – due to loss of structural water – was sensibly constant for all samples, denoting that the chemical composition had not been altered; but the peak in the derived curve of $\Delta w/\Delta T$ against T (T = temp.) broadened and moved towards lower temperatures (fig. 2). This means that an increasing proportion of the solid is having its lattice strained so that it loses its water at a lower temperature. Further evidence for lattice

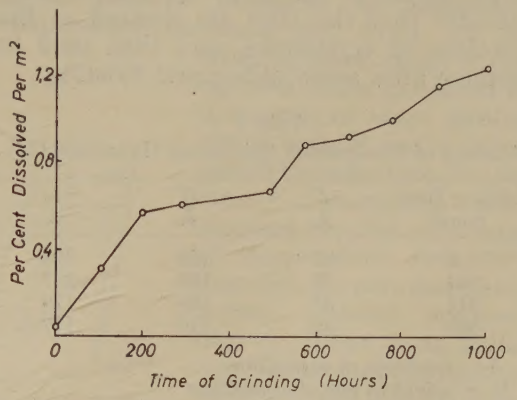


Fig. 3. Grinding of kaolin. The percentage by weight dissolved per square metre of surface in 48 hours in 0 · 75 n HCl at room temperature is plotted against the time of grinding

distortion was that the rate of dissolution in hydrochloride increased at a rate more than proportional to the increase in surface area: i. e. the rate of dissolution *per unit area* increased with the time of grinding (fig. 3).

(iii) *Precipitated magnesium hydroxide.* The grinding of precipitated magnesium hydroxide, studied by *Saenz* at Exeter (11) and Zurich (12), reveals some interesting features of a slightly different kind. The specific surface of the starting substance, as measured by nitrogen sorption, was already rather large and the change on grinding was, relatively speaking, small (fig. 4). Thermogravimetric analysis showed, however, that during the first period, up to about 300 hours of grinding, water was progressively adsorbed from the atmosphere of the mill; the loss in weight between 350° and 1000° C was, for all samples, close to the theoretical requirement for magnesium hydroxide so that there was no destruction of the lattice, but the peak in the derived curve moved slightly towards lower temperatures after 650 hours grinding, indicating some lattice distortion (fig. 5). From careful examination of the X-ray data *Saenz* (12) concluded that there are three levels of aggregation: (i) crystallites, i. e. domains showing "X-ray" perfection, (ii) small piles of crystallites adhering through

their 110 faces, and (iii) grains composed of random aggregates of these piles. On grinding, the crystallites are fractured across their long dimension which falls from ca. 320 Å to 180 Å, but the thickness is scarcely affected (table 2); the small piles which contain only 2–3 crystallites acquire an increasing degree of disorder about an axis perpendicular to the hydroxyl planes. This indicates that the piles are sheared at the junctions of crystallites, and then tend to readhere after some sliding and twisting.

Table 2

Grinding of Precipitated Magnesium Hydroxide (12)

Milling Time hours	δ Å	H Å	L Å
0	82	138	323
124	75	160	227
211	67	138	179
350	65	110	177

δ = thickness of crystallite
H = height of pile of crystallites
L = length of crystallites

The great increase in the amount of adsorbed water, despite the fact that the specific surface is not increasing, is at first puzzling. The probable explanation is that during the shearing and readhesion just described, water is adsorbed from the mill atmosphere on to the newly-formed surfaces, but that these soon become partly buried in the interior of the aggregates.

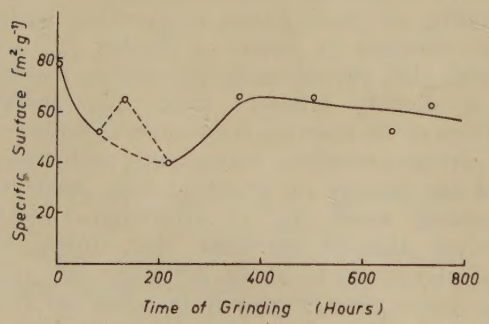


Fig. 4. Grinding of precipitated magnesium hydroxide. Graph of specific surface area measured by sorption of nitrogen at — 183° C, against time of grinding

If the area of the piles calculated from the X-ray results is substituted for the specific surface by nitrogen sorption, the maximum amount of water adsorbed scarcely exceeds the requirement for a completed monolayer.

After 650 hours grinding, the presence of some lattice distortion was indicated by the thermogravimetric analysis results; the peak in the curve of $\Delta w/\Delta T$ had moved slightly towards lower temperatures. The distortion was confirmed by the X-ray results.

(iv) Molybdenum sulphide offers an example of a different kind of behaviour in that the surface is chemically reactive, and almost certainly takes up oxygen to form first a chemisorbed layer which breaks down on heating, to give molybdenum trioxide and oxides of sulphur. Grinding in air or oxygen thus produces a larger surface, which however is largely an oxide rather than a sulphide surface (13, 14).

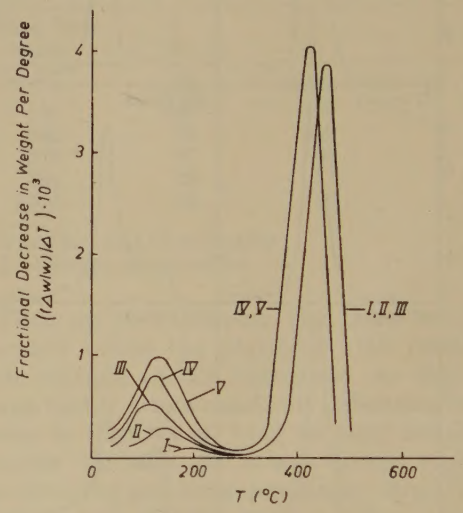


Fig. 5. Grinding of precipitated magnesium hydroxide. Thermogravimetric analysis of the ground samples. The fractional change in weight is plotted against the temperature of the furnace. Samples were ground for the following times: (I) 0 hours, (II) 350 hours, (III) 503 hours, (IV) 650 hours, (V) 733 hours.

By calcination: An active solid can often be prepared by a thermal decomposition of the type

$$\text{Solid } A \rightarrow \text{Solid } B + \text{Gas}$$

Provided the solid B has a different lattice from A, e.g. $\gamma\text{—Al(OH)}_3 \rightarrow \gamma\text{—AlOOH} + \text{H}_2\text{O}$, the specific surface of B will be larger, often by tens or hundredsfold, than that of A; correspondingly, the mean crystallite size will be smaller. The production of additional surface is opposed by the process of sintering which tends to reduce the area, to a degree which is increased by an increase either in time or in temperature. Thus the active solid will begin to lose some of its surface area if it is heated beyond the time or above the temperature required for complete decomposition; a maximum is reached in the 'calcination curve', the graph of, e. g., surface area against temperature for a fixed heating period (15).

If there is no change of lattice on heating, as in the expulsion of water from a hydrous oxide – e.g. $Fe_2O_3 \cdot x H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + x H_2O$ – the specific surface of the product will not differ greatly from that of the starting substance. Thus, heating does not produce a more active product: on the contrary, it produces sintering only, and the solid of maximum area would be the one obtained by outgassing at room temperature (16).

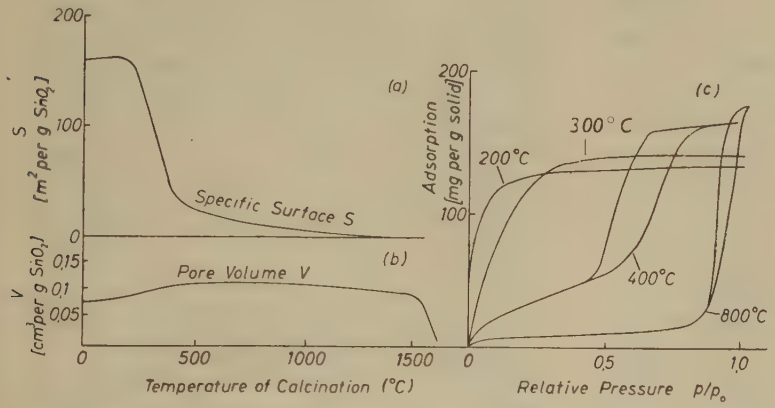


Fig. 6. Calcination of ion-free stannic oxide. (*a*) Plot of specific surface, (*b*) Plot of pore volume, against temperature of calcination, (*c*) Sorption isotherms of carbon tetrachloride at 22° C on calcined samples. The temperature of calcination is marked on each isotherm

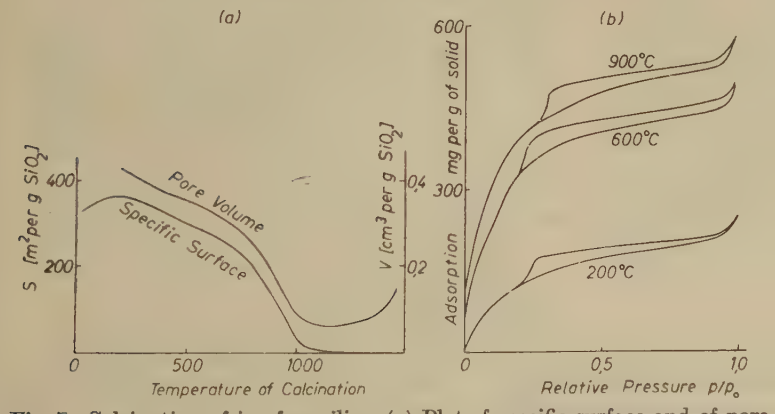


Fig. 7. Calcination of ion-free silica. (*a*) Plot of specific surface and of pore volume against temperature of calcination. (*b*) Sorption isotherms of carbon tetrachloride at 22° C on calcined samples. The temperature of calcination is marked on each isotherm

Sintering can reduce not only the area S but also the pore volume V of the solid; but the two may fall at very different rates as temperature rises, the actual behaviour varying considerably from one solid to another. At one extreme we have stannic oxide (prepared by the hydrolysis of ethyl stannate) where the pore volume remains almost constant over a wide range of temperature, from 400° to 1500°, whilst the area consistently falls (17) (fig. 6). The reduction in S comes about by adhesion of neighbouring crystallites, which occurs in such a manner as to leave the shape of the grains undisturbed. The fine pores are merged into the larger ones so that the pore size distribution changes in favour of the larger pores. The hysteresis loop in the vapour adsorption isotherm thus moves towards higher relative pressures as calcination temperature increases [fig. 6(c)]. At the other extreme there is precipitated silica (prepared by hydrolysis of ethyl silicate) where both V and S fall at almost the same rate (18), the ratio $V:S$ remaining nearly constant over the wide range of temperature 200–900°; therefore the pore size distribution remains constant (fig. 7). Other ionic solids come closer in behaviour to stannic oxide than to silica, though with most of them the pore structure frequently suffers partial or complete collapse in the region of the *Tammann* temperature ($= 0.5\ T_m$, where T_m °K = m. p.).

Thus not only the area but the pore volume and the pore size distribution are, in general, a function of the heat treatment which the highly disperse solid has received. So far the subject is largely empirical and a systematic study of the factors concerning sintering of active solids (particularly the effect of the presence of impurity ions, especially those with a different valency from the host) would be rewarding. The unusual sintering properties of silica have been ascribed to its glassy character which means that the sintering will occur by viscous flow rather than by movement of dislocations.

By precipitation

Solids can frequently be prepared in a highly disperse form by a suitable method of precipitation. Well-known examples are the gel-like hydroxides and hydrous oxides such as magnesia, alumina, ferric oxide,

chromia, titania. The problem is essentially that of the coagulation of a sol to a gel and is therefore one where precise quantitative information is scarce. However, it is becoming clearer that one of the most important factors is ionic concentration and particularly the p_H of the solution. Thus, *Pope* (19), preparing titania by the hydrolysis of butyl titanate, has been able to reproduce a given specific surface within a few per cent by using the same concentration of sulphuric acid for hydrolysis and maintaining the same conditions of stirring. The area per gram increased from rather less than 1 m.² up to 600 cm.² as the p_H increased from 0.4 up to 5.

With silica gel prepared by the hydrolysis of sodium silicate with dilute sulphuric acid *Sing* and *Madeley* (20) found that the pore size distribution changes in a definite manner with p_H. Thus, the sorption isotherms for nitrogen at − 195° C showed a change from Type I at p_H 3.72, characteristic of pores of a few molecular diameters in width, to Type IV at p_H 4.63 with a small pore volume and then to a curve at p_H 5.58 which was still Type IV but had a much larger total volume of pores.

There is little doubt that the properties of the electrical double layer play a fundamental role in determining the 'compactness' – i. e. the pore volume and the specific surface – of the gel. The amount of systematic work along these lines is very small; and the determination of specific surface by sorption of gases and of pore volume by sorption or by the mercury porosimeter offer a promising line of attack on the problem of the coagulation of sols to gels.

Conclusion

This brief survey of problems encountered in the preparation of highly disperse solids has, it is hoped, demonstrated that relatively simple procedures, especially sorption and thermogravimetric analysis, can be made to yield useful information as to the structure of highly disperse solids.

Summary

Highly disperse solids – i.e. those solids having a specific surface area in excess of, say, 1 square metre per gram–may be prepared in a number of different ways. These include fine grinding, calcination of a parent solid, sublimation, precipitation, and removal of one constituent from a mixture by dissolution or evaporation.

Relatively simple procedures, particularly the sorption of gases and vapours, and thermogravimetric analysis in air and in vacuum, can provide very useful information about the preparation and the properties of highly disperse solids, e.g. about the size and shape of the particles, their aggregation, and distortion of their lattice. This is illustrated by reference to the grinding of kaolin, of graphite, of precipitated magnesium hydroxide and of molybdenum sulphide; and also by consideration of the effect of the conditions of precipitation and of the heat treatment on the surface area and the pore volume of a number of xerogels such as silica, ferric oxide and titania.

Zusammenfassung

Hochdisperse feste Stoffe – z. B. solche mit einer spezifischen Oberfläche von 1 m²/g und mehr – können auf verschiedenstem Weg präpariert werden. Die Möglichkeiten hierzu schließen ein: Feinstmahlungen, Kalzination des zugehörigen Ausgangsfestkörpers, Sublimation, Ausflockung und Fortnahme des einen Konstituenten einer Mischung durch Fällung oder Verdampfung.

Relativ einfache Vorgänge, insbesondere die Sorption von Gasen und Dämpfen und die thermogravimetrische Analyse in Luft und im Vakuum, können über Präparation und Eigenschaft hochdisperser Festkörper sehr weitgehende Informationen erbringen, z. B. über Größe und Gestalt der Partikel, ihre Aggregation und die Störung ihrer Kristallgitter. Dies wird am Mahlen von Kaolin, Graphit, ausgeflocktem Magnesiumhydroxyd und Molybdänsulfid gezeigt. Und es wird auch an der Untersuchung der Ausflockungsbedingungen in ihrer Wirkung und einer Wärmebehandlung auf die Oberfläche und das Porenvolumen einer Zahl von Xerogelen behandelt, z. B. an Silicagel, Ferrioxyd und Titania.

References

1) *Gregg, S. J.* and *R. K. Packer*, J. Chem. Soc. **1951**, 51.
2) *Dresel, E. M.* and *M. Griffith*, Fuel **28**, 192 (1949).
3) *Bradshaw, B. C.*, J. Chem. Phys. **19**, 1057 (1951).
4) *Hüttig, G. F.*, Proc. International Symposium on Reactivity of Solids, Gothenburg **1952**, 979; Z. Metallkunde **48**, 352 (1957).
5) *Gregg, S. J.*, *T. W. Parker* and *M. J. Stevens*, J. Appl. Chem. **4**, 633 (1958).
6) *Gregg, S. J.* and *J. Hickman*, (to be published). See *J. Hickman*'s Ph. D. Thesis (Exeter 1958).
7) *Gregg, S. J.*, J. Chem. Soc. **1955**, 1438.
8) Cf. *Watt, D. T.* and *R. E. Franklin*, Conference on Industrial Carbon and Graphite organised by Society of Chemical Industry (1957).
9) *Bacon, G. E.*, Acta Cryst. **5**, 392 (1952).
10) *Marshall, C. E.*, J. Phys. Chem. **41**, 935 (1937). – *Laws, W. D.* and *J. B. Page*, Soil Science **62**, 319 (1946). – *Perkins, Dragsdorf and Kissinger*, Soil Science **71**, 439 (1953).
11) *Gregg, S. J.* and *J. P. Saenz*, (to be published).
12) *Saenz, J. P.*, (to be published).
13) *Ross, S.* and *A. Sussman*, J. Phys. Chem. **59**, 889 (1955).
14) *Braithwaite, E. R.* and *S. J. Gregg*, (to be published).
15) *Gregg, S. J.*, J. Chem. Soc. **1953**, 3940.
16) *Gregg, S. J.* and *K. J. Hill*, J. Chem. Soc. **1953**, 3945. – *Goodman, J. F.* and *S. J. Gregg*, J. Chem. Soc. **1956**, 3612.
17) *Gregg, S. J.* and *J. F. Goodman*, (submitted to J. Chem. Soc.).
18) *Gregg, S. J.* and *J. F. Goodman*, J. Chem. Soc. **1959**, 694.
19) *Gregg, S. J.* and *M. I. Pope*, (to be published).
20) *Sing, K. S. W.* and *J. A. Madeley*, J. Appl. Chem. **3**., 549 (1953). – Cf. *Wolf, F.* and *H. Beyer*, Kolloid-Z. **165**, 151 (1959).

Diskussion

K. Hess (Hannover): Bei Mahlvorgängen, bei denen wie in Ihren Fällen neben der Kornverkleinerung Röntgen-Gitterstörungen festgestellt werden, ist es oft schwer zu entscheiden, ob die heterogenen Röntgendiagramme, wie etwa ein Unschärferwerden der *Debye*-Ringe durch die Kleinheit der erzielten Teilchen, oder ob direkte Störungen der Gitter durch die mechanischen Stöße vorliegen. Unsere Erfahrungen beziehen sich auf organische Stoffe wie Hochpolymere (Fasern) und einfache Zucker. Wir benützten die Schwingmühle und stellten ein Verschwinden des Gitters z. B. bei Cellulose schon nach kurzer Mahldauer fest, das nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit der erzielbaren Kleinheit der Teilchen stand, denn die Gitterordnung war an den gemahlenen Pulvern ohne weiteres beim Berühren mit Wasser wieder herstellbar. Ähnliches zeigte Rohrzucker in der Schwingmühle. Vielleicht könnten ähnliche Erscheinungen auch z. B. bei Graphit in gewissem Umfang eine Rolle spielen, und ich möchte fragen, ob bei Ihren Systemen eine Gitterdeformation oder die Teilchenzerkleinerung stattfindet. Meine zweite Frage bezieht sich auf das von Ihnen benutzte Mahlgerät.

J. L. von Eichborn (Bonn): Es ist bemerkenswert, daß bei der Mahlung von Graphit in den ersten Stunden fast nur die Durchmesser verkleinert werden, während die Dicken der Partikel sich nur wenig ändern. Ist ein ähnlicher Effekt auch bei anderen Schichtgitterkristallen vorhanden?

Es scheint, daß später im wesentlichen nur eine Abscherung mit Abnahme der Dicken stattfindet.

U. Hofmann (Darmstadt): Beim Mahlen von Graphit und auch von Kaolin wird, schon bevor die Teilchen zerteilt werden, eine Gitterstörung erzeugt, die die Orientierung der Schichtebenen übereinander verändert. Bei Graphit erhält man zuerst durch eine Blockierung der Gleitung die rhomboedrische Modifikation[1]). Die Mahlprodukte mit kleinerem Durchmesser haben erst recht ein stark gestörtes Gitter. Daß beim trockenen Mahlen besonders Teilchen mit kleinem Durchmesser erzeugt werden, hat wohl die simple mechanische Ursache, daß ein Plättchen leicht in Plättchen mit kleineren Durchmessern zerbrochen werden kann. Ob der Bruch an Grenzen des Mosaikkristalls erfolgt, läßt sich an den Mahlprodukten wegen der Gitterstörung nicht mehr feststellen.

J. L. von Eichborn (Bonn): Zur Diskussionsbemerkung von Herrn *U. Hofmann*: Es ist nicht gemeint, daß man gerade „idealere Kristalle" bekommt. Vielmehr, daß zunächst Sekundärstrukturen (gewachsene Aggregate) zerbrechen, während später bevorzugt nach der Spaltungsmöglichkeit parallel der Schichtebene abgebaut wird.

W. Albrecht (Düren): Wir haben gefunden, daß Kieselsäuren, die durch Fällen aus verdünnten Wasserglaslösungen mit Säuren hergestellt wurden und eine Oberfläche von ca. 150 mg^2/g haben, ihre Oberfläche beim Erhitzen bis auf ca. 5–600° kaum ändern, während aus der von Ihnen gezeigten Kurve hervorging, daß die Oberfläche beim Erhitzen schon bei niederen Temperaturen rasch absinkt. Beruht der Unterschied auf einer verschiedenen Herstellungsart des Ausgangspräparates?

U. Hofmann (Darmstadt): Zur Untersuchung der Mahlprodukte des Graphits mußte ich darauf hinweisen, daß noch nicht genau feststeht, wo und wie der Sauerstoff an der Graphitoberfläche gebunden ist. Er könnte – zum Teil – auch an den Basisflächen gebunden sein – auch der Sauerstoff, der erst über 500° abgegeben wird. Darum wäre es sehr interessant, auch im Hinblick auf die Bindung des Sauerstoffs, wenn die Mahlprodukte, für die nur 200 bis 50 Å Durchmesser gefunden wurden, im Elektronenmikroskop ausgemessen würden.

Schlußwort *S. J. Gregg* (Exeter):

Zu *K. Hess* (Hannover): The grinding was performed (*a*) graphite, kaolin by ball mill, (*b*) magnesium hydroxide, by vibration mill containing balls.

Zu *U. Hofmann* (Darmstadt): I hope to have electron microscope photographs of the graphite samples made. I agree that the question of the location of the chemisorbed oxygen is still controversial; however, the oxygen refered to in my paper was evolved at temperatures above 500° which shows that it was very strongly bound, supporting the idea that it is bound on edges better than on the basal planes.

[1]) *Boehm, H. P.* u. *U. Hofmann*, Z. Anorg. allg. Chem. **278**, 58 (1955).

Aus dem Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg

Lepidoide V

Kieselsäuresole als Lösungen zweidimensionaler Hochpolymerer

Von Hans Pfleger und Hans Kautsky

Mit 6 Abbildungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 19. Dezember 1959)

Ljubavin und *Lottermoser* (1) haben festgestellt, daß man durch Ausfrieren und Wiederauftauen eines *Graham*-Sols der Kieselsäure schimmernde blättchenartige Gebilde erhält. *Weitz* und *Franck* (2) haben diese Kieselsäure und ihre Entstehung zum ersten Male etwas genauer untersucht. Nach Ergebnissen von *Kautsky* und Mitarb. (3) handelt es sich um die den natürlichen Schichtsilikaten zugrunde liegende netzförmige Kieselsäure $H_2Si_2O_5$. Die einzelnen makroskopisch sichtbaren Blättchen setzen sich aus den zweidimensionalen Netzen dieser Kieselsäure zusammen. Sämtliche OH-Gruppen befinden (4) sich auf einer Seite des Netzes. Sie sind frei zugänglich, denn die H-Ionen lassen sich quantitativ gegen andere Ionen, z. B. Cu^{2+} austauschen. Auch Gasen, z. B. Methan, ist die Oberfläche des durch Ionenaustausch gewonnenen Kupfersilikates frei zugänglich;

denn man kann durch Adsorption von Methan die aus den Bindungsabständen und Winkeln der Kieselsäure berechenbare Oberfläche nach der Methode von BET experimentell bestimmen (3). Durch das Einfrieren werden die einzelnen Netze so stark aufeinander gepreßt, daß sie aneinander haften bleiben: Man könnte diesen Vorgang des Ausfrierens als eine geordnete Koagulation der Kieselsäure bezeichnen. Der gegenteilige Vorgang, eine Peptisation, kann dadurch erreicht werden, daß man die H-Ionen der durch Ausfrieren aus dem Sol isolierten Kieselsäure durch höherwertige Ionen, z. B. Th^{4+}, austauscht (5) und dadurch die einzelnen Netze so stark auflädt, daß sie als Kolloidteilchen wieder in Lösung gehen. Für Substanzen dieser Art wurde der Name Lepidoide von Lepis (Schuppe) gewählt (6).

Es liegt kein Grund zu der Annahme vor, daß durch das Ausfrieren und Wiederauftauen des Kieselsäuresols eine Strukturänderung bewirkt wird. Dies besagt, daß auch im Sol selbst die Netze der lepidoiden Kieselsäure $H_2Si_2O_5$ vorliegen. Diese Netze entstehen während der Dialyse aus der im Wasserglas vorhandenen niedermolekularen Kieselsäure. Die Kondensation niedermolekularer Kieselsäure zu den zweidimensionalen Netzen bedeutet eine gerichtete Kondensation ausschließlich in der Netzebene; d. h. nur am Rande der Netze befindliche OH-Gruppen beteiligen sich an der Kondensation.

Mit Hilfe dieser Tatsachen scheint es möglich zu sein, eine etwas genauere Kenntnis vom Aufbau und der Bildung der einzelnen Kolloidteilchen des Kieselsäuresols zu erhalten und seine Eigenschaften besser verstehen zu können. Zu den im folgenden beschriebenen Versuchen zur Lösung dieser Aufgabe wurden immer nur solche Sole verwendet, bei denen die mit Ammonmolybdat innerhalb 1 Stunde bei 20° C nachweisbare Kieselsäuremenge praktisch konstant etwa 5–6% geworden war. Es ist damit die Gewähr gegeben, daß in den untersuchten Solen keine ins Gewicht fallende Menge Monokieselsäure neben hochmolekularen Kolloidteilchen vorliegt[1]).

Das naheliegendste Modell für die Kolloidteilchen im Kieselsäuresol ist ein Scheibchen monomolekularer Dicke, das durch ein abgeplattetes Rotationsellipsoid approximiert werden kann. Für ein solches Modell kennt man Formeln für die zu erwartende Viskosität, Sedimentations- und Diffusionskonstante (7). Diese Annahme hielt jedoch einer Nachprüfung durch einen Vergleich der experimentell bestimmten Werte mit den berechneten Größen nicht stand. Dabei wurden die Messungen, um Störungen durch eine Aufladung der Kieselsäure zu vermeiden, beim isoelektrischen Punkt (p_H 2–3) bzw. wegen der Angreifbarkeit der Zellen der Ultrazentrifuge bei p_H 4 in Gegenwart eines Puffers durchgeführt. Bei der hohen Salzkonzentration des Puffers findet man die gleiche Viskosität wie bei p_H = 2–3[2]).

Nachdem also Viskositätsänderungen bei Änderung des p_H nicht mehr nur durch eine Änderung der Hydrathülle zu erklären waren, schien es angebracht, dieses Viskositätsverhalten in Abhängigkeit vom p_H und dem Alter des Sols etwas näher zu untersuchen.

Tabelle 1

Abhängigkeit der Viskosität vom Alter und p_H des Kieselsäuresols

Alter des Sols in Tagen nach Beendigung der Dialyse	Konzentration in g $H_2Si_2O_5$/ml	p_H	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c}$
5	0,02	4,5	19,9
5	0,02	2	16,8
10	0,02	4,5	23,2
10	0,02	2	15,2
58	0,02	4,5	30,0
58	0,02	2	17,7

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse solcher Messungen zusammengefaßt. Das Sol alterte immer bei seinem normalen p_H von 4,5, und ein Teil der Messungen erfolgte auch bei diesem p_H. Für die Viskositätsmessungen bei p_H = 2 wurde das Sol kurz vor den jeweiligen Messungen mit Salzsäure angesäuert. Man findet bei der Messung der Viskosität bei dem

[1]) Nach unseren neuesten noch unveröffentlichten Arbeiten befinden sich neben der Monokieselsäure (nach Messungen von *Alexander*, *Heston* und *Iler* (8): Monokieselsäuremenge im Gleichgewicht: 0,12–0,14 mg SiO_2 pro ml Sol] keine anderen niedermolekularen Kieselsäuren mit den hochmolekularen Kieselsäurenetzen im Gleichgewicht. Bei der innerhalb einer Stunde mit Ammonmolybdat nachgewiesenen Kieselsäuremenge von 5–6% handelt es sich also um die Summe der im Gleichgewicht mit den Kolloidteilchen stehenden Monokieselsäure zusätzlich der vom Rande der einzelnen Kieselsäurenetze innerhalb dieser Zeit nachgebildeten Monokieselsäure.

[2]) Zu den Viskositätsmessungen diente ein *Ubbelohde*-Viskosimeter mit einem Geschwindigkeitsgradienten von 720 sec^{-1} und einer langen Laufzeit für Wasser von 485,2 sec., um die Genauigkeit der Messung bei hoher Verdünnung des Sols zu steigern.

Die Sedimentations- und Diffusionsmessungen wurden in Gegenwart von Citrat- oder Boratpuffern nach *Sörensen* in einer Verdünnung mit Wasser = 1:3 durchgeführt. Es war ausprobiert worden, daß die so erreichte Ionenstärke ausreicht, um eine Aufladung der Kieselsäure zu verhindern, und gleichzeitig noch klein genug ist, um in der für die einzelnen Versuche benötigten Zeit keine meßbare Beeinflussung des Sols zu bewirken.

normalen p_H des Sols von 4,5, daß die Zähigkeit des Sols bei der Alterung, d. h. der Vergrößerung des Molekulargewichts der einzelnen Solteilchen, wie erwartet zunimmt. Leicht verständlich ist auch, daß die Viskosität des angesäuerten Sols wegen der Zurückdrängung der Aufladung geringer ist als bei $p_H = 4{,}5$. Ein Abbau findet bei diesem p_H nicht statt. Sehr auffällig aber ist, daß die Viskosität bei $p_H = 2$ mit dem Alter des Sols zunächst abnimmt und dann nur sehr langsam ansteigt, während dieselbe bei $p_H = 4{,}5$ stark zugenommen hat. Dies läßt darauf schließen, daß in Abhängigkeit von der Aufladung der Kieselsäure eine Knäuelung der Kolloidteilchen, entsprechend einer geringeren Viskosität, stattfindet. Eine solche Knäuelung ist naturgemäß bei einem größeren stark anisotropen Molekül leichter möglich als bei einem kleineren, so daß mit dieser Vorstellung das Viskositätsverhalten bei $p_H = 2$ verständlich wird. Man kann sich nun mehrere Modelle vorstellen, die eine solche Formänderung erlauben:

1. Das Sol besteht aus einzelnen Netzen der lepidoiden Kieselsäure $H_2Si_2O_5$. Die Formänderung beruht auf einer Rollung oder Wellung der einzelnen Netze.

2. Das Sol besteht aus Konglomeraten von Netzen. Der Zusammenhalt der Netze erfolgt

a) in der Ebene der Netze, und zwar nur am Rande derselben durch Siloxanbindungen, die sich durch Kondensation von zwei OH-Gruppen bilden können, wobei eine Formänderung durch die Beweglichkeit an den Si–O–Si-Bindungen möglich ist;

b) senkrecht zur Netzebene durch *van der Waals*sche Kräfte. Si–O–Si-Bindungen senkrecht zur Netzebene sind durch die auf Seite 12 beschriebenen Eigenschaften der Kieselsäure ausgeschlossen. Eine Formänderung ist entweder durch Quellung oder durch Ablösen einzelner Netze denkbar. Daß einzelne Netze am Rande durch schwache *van der Waals*sche Kräfte zusammengehalten werden, ist nicht möglich.

Eine Unterscheidung zwischen Modell 1 und 2 sollte möglich sein, wenn man einen Weg findet, durch den man stark beanspruchte Si–O–Si-Bindungen sprengen bzw. Bindungen, durch *van der Waals*sche Kräfte bewirkt, lösen kann. Da durch starkes Alkali jede Si–O–Si-Bindung gelöst wird, sollte man annehmen, daß es einen p_H-Bereich gibt, in dem die $H_2Si_2O_5$-Netze noch nicht angegriffen werden, wohl aber einige besonders stark beanspruchte Si–O–Si-Bindungen, die die einzelnen Netze untereinander verknüpfen.

Bei $p_H = 8$–9 nimmt die Viskosität eines Kieselsäuresols, wie man in Abb. 1 sieht, zunächst schnell und dann immer langsamer ab. Das Molekulargewicht eines Soles änderte sich bei einem p_H von 8,5 innerhalb eines Monats von 530000 auf 422000. Man weiß durch die Untersuchungen von *Alexander*, *Heston* und *Iler* (8), daß bei dieser Wasserstoffkonzentration die im Gleichgewicht mit hochmolekularer Kieselsäure stehende Monokieselsäuremenge kaum geändert wird, d. h. daß kein Abbau der einzelnen Kieselsäurenetze erfolgt.

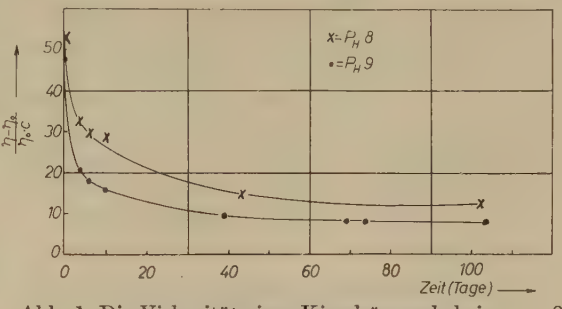


Abb. 1. Die Viskosität eines Kieselsäuresols bei $p_H = 8$ und 9 in Abhängigkeit von der Zeit

Eine Entscheidung zwischen den oben beschriebenen Möglichkeiten 2a und 2b soll durch die folgenden Versuche erreicht werden. Gibt man zu einem Kieselsäuresol, das ca. 20 mg $H_2Si_2O_5$ pro ml Sol enthält (siehe Tabelle 2), 3 ml $\frac{n}{10}$ HCl und verdünnt dann mit Wasser, bis man nur noch ca. 1 mg $H_2Si_2O_5$ pro ml Sol hat, so nimmt die Viskosität $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c}$ von 33,2 auf 15,8 ab. Verdünnt man gleichzeitig das normale konzentrierte Sol nur mit Wasser eben-

Tabelle 2

Die Reversibilität der Viskosität eines Kieselsäuresols bei Aufladung und Entladung der einzelnen Kolloidteilchen

Konzentration in g $H_2Si_2O_5$/ml	Art der Verdünnung	p_H	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c}$
0,02075	normales Sol	4,5	33,2
0,0010375	Zugabe von 3 ml $\frac{n}{10}$ HCl vor dem Verdünnen mit Wasser	2,4	15,8
0,0010375	5/100 mit H_2O		65,3
0,0010375	Zugabe von 3 ml $\frac{n}{10}$ HCl kurz vor Erreichung der Endverdünnung	2,4	15,8

falls bis zu einer Konzentration von 1 mg $H_2Si_2O_5$/ml, so steigt die Viskosität bis auf 65,3 an. Dieser Wert ändert sich innerhalb einiger Stunden nicht. Wenn Fall 2b (Seite 13) verwirklicht sein sollte, so müßten sich, um diese starke Viskositätserhöhung erklären zu können, wenigstens einige Netze voneinander gelöst haben, ein Vorgang, der eine Vergrößerung der Anisotropie und damit auch eine Zunahme der Viskosität bewirkt. Gibt man kurz vor Erreichung der Endverdünnung mit Wasser zu dem nun fast eine Viskosität von 65 besitzenden Sol 3 ml $\frac{n}{10}$ HCl zu, so daß das p_H auf 2 sinkt, so müßte man, wenn sich einige Netze von dem Konglomerat abgelöst hätten, d. h. wenn Modell 2b verwirklicht wäre, eine höhere Viskosität als 15,8 finden, da in dem stark verdünnten Sol der ursprüngliche Zustand so rasch nicht wieder hergestellt werden könnte. Das Experiment zeigt jedoch, daß man auch in diesem Falle eine Viskosität $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} = 15{,}8$ findet. Man erkennt aus diesen Versuchen, daß eine Dissoziation der Kolloidteilchen in einzelne Netze beim Verdünnen des Sols nicht erfolgt, so daß also die starke Zunahme der Viskosität beim Verdünnen des Sols mit der Vorstellung 2b nicht vereinbar ist. Es bleibt nur die Möglichkeit 2a: Die Kolloidteilchen des Kieselsäuresols bestehen aus Netzen der Kieselsäure $H_2Si_2O_5$, die am Rande über Si–O–Si-Bindungen miteinander verknüpft sind. Die folgenden Versuche sollen diese Anschauung bekräftigen.

Die einzelnen Kolloidteilchen können auf Grund der Beweglichkeit an den Si–O–Si-Knüpfstellen ihre Form ändern. Eine Vergrößerung der Anisotropie bei Erhöhung der Aufladung der Kieselsäure muß sich dann in der Größe der Sedimentationskonstante äußern.

Tabelle 3

Die Änderung der Sedimentationskonstante und der Viskosität bei Änderung der Dissoziation der Kieselsäureteilchen

p_H	Konzentration bei den Viskositätsmessungen in g $H_2Si_2O_5$/ml	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta \cdot c_0}$	Sedimentationskonstante in *Svedberg*-Einheiten. Konzentration des Sols: 0,5%
5,8 (ohne Salzzusatz)	0,00485	33,7	26,9
Puffer $p_H = 4$	0,00485	13,5	35,4

Tabelle 3 zeigt, daß man die erwartete Vergrößerung der Sedimentationskonstante, entsprechend einer besseren Knäuelung der Kolloidteilchen bei Verringerung der Aufladung, auch wirklich findet.

Durch Ausfrieren eines Kieselsäuresols werden die einzelnen Kolloidteilchen so stark aufeinander gepreßt, daß sie nach dem Auftauen durch *van der Waals*sche Kräfte aneinander haften und z. B. durch einfaches

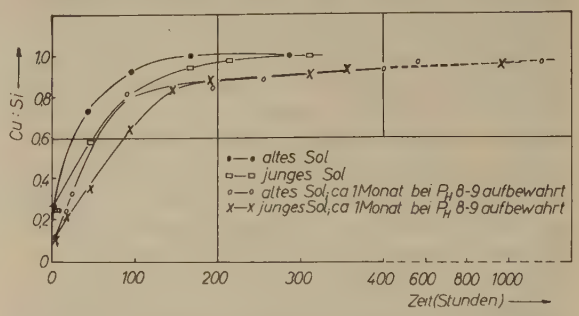


Abb. 2. Der zeitliche Verlauf des Austauschs H^+ gegen $(CuOH)^+$ in Abhängigkeit vom Alter und der Vorbehandlung des Sols. Der Austausch erfolgt an der durch Ausfrieren isolierten Kieselsäure

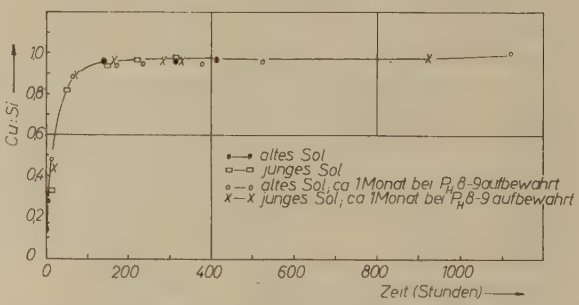


Abb. 3. Der zeitliche Verlauf des Austauschs H^+ gegen $(CuOH)^+$ in Abhängigkeit vom Alter und der Vorbehandlung des Sols. Der Austausch erfolgt zunächst an den Kolloidteilchen im Sol; dabei tritt Flockung ein

Absaugen die Kieselsäure quantitativ isoliert werden kann. Chemische Bindungen zwischen den Teilchen bestehen nicht; denn wie schon zu Beginn angedeutet, kann man bei $p_H = 3$–4, d. h. bei einem p_H, bei dem Si–O–Si-Bindungen nicht gesprengt werden, durch Austausch der H-Ionen der Kieselsäure gegen Thoriumionen die einzelnen Netze so stark aufladen, daß sie wieder in Lösung gehen (5). Man kann auch die H-Ionen quantitativ gegen Cu-Ionen austauschen[3]), und es ist verständlich, wenn die Geschwindigkeit des Austauschs abhängig ist von der Art des Sols (Abb. 2). Denn je nach der Größe der einzelnen $H_2Si_2O_5$-Netze

[3]) Siehe wegen experimenteller Einzelheiten die Arbeit von *H. Kautsky* und *R. Irnich* (3).

und der Anzahl dieser Netze, die ein Kolloidteilchen bilden, werden diese einzelnen Kolloidteilchen fester oder weniger fest aneinander haften und einen Austausch der H-Ionen gegen andere Ionen mehr oder weniger behindern. Wenn nun die einzelnen Kolloidteilchen im Sol unabhängig voneinander sind, wie man aus den auf Seite 13ff. beschriebenen Versuchen über die Reversibilität der Viskosität in Abhängigkeit von der Aufladung mit ziemlich großer Sicherheit entnehmen muß, dann sollte ein solcher Austausch im Sol selbst unabhängig von der Art des Sols sein. Abb. 3 zeigt die Ergebnisse entsprechender Versuche, die so durchgeführt wurden, daß man 100 ml 2%iges Sol mit 100ml 0,2 m Kupfersulfatlösung mischte und diese Mischung in einem Guß sehr schnell in 7 ml konz. HN_3 + 20 ml H_2O goß. Man erhält so die Kupfertetrammin- und Ammoniakkonzentration, die bei allen Austauschversuchen verwendet wird. Unter diesen Bedingungen findet ein Abbau der Kieselsäure nicht statt. Das Sol flockt dabei aus und setzt sich ab, so daß die Kupfertetramminlösung anschließend von Zeit zu Zeit leicht gewechselt werden kann. Man findet, daß die Austauschgeschwindigkeit H^+ gegen $(CuOH)^+$ tatsächlich unabhängig von der Art des Sols ist. Damit ist die Unabhängigkeit der einzelnen Kolloidteilchen voneinander erneut bewiesen.

Es erhebt sich nun als nächstes die Frage, wie die einzelnen Netze aneinanderhängen: In der Ebene der Netze entweder dicht aneinander gedrängt und geordnet eine neues netzartiges Teilchen bildend oder völlig unregelmäßig und aufgelockert? Eine stäbchenförmige Aneinanderlagerung in nur einer Dimension kommt nicht in Frage, da alle Stellen des Randes gleich wirksam sind. Eine Antwort auf obige Frage ist auch dann gegeben, wenn eine der beiden Möglichkeiten durch Experimente ausgeschlossen wird. Dieser Weg wird im folgenden beschritten. Das durch möglichst enge Aneinanderlagerung der einzelnen Kieselsäurenetze erhaltene Gebilde läßt sich bei maximaler Anisotropie und damit auch Viskosität durch ein abgeplattetes Rotationsellipsoid approximieren. Für ein solches Modell kennt man eine Gleichung für die Viskosität (7), so daß, wenn dieses Modell verwirklicht ist, gemessene Größen mit berechneten wenigstens ungefähr übereinstimmen sollten. Die maximale Viskosität bzw. Anisotropie erhält man wie auch bei fadenförmigen Polyelektrolyten durch weitgehendes Verdünnen. In Abb. 4 sieht man das Ergebnis eines solchen Verdünnungsversuches; in Abb. 5 sind zur besseren Auswertung dieselben Werte entsprechend einer empirischen Formel von *Fuoss* (9) in einem anderen Maßstab gezeichnet. Über die Gründe der Abnahme der Viskosität bei starker Verdünnung, die auch von anderen Autoren bei fadenförmigen Polyelektrolyten schon beobachtet wurde, weiß man noch nichts Endgültiges (10). In unserem Falle könnte diese Abnahme z. B. teilweise auch durch eine Rollung der Blättchen bei starker

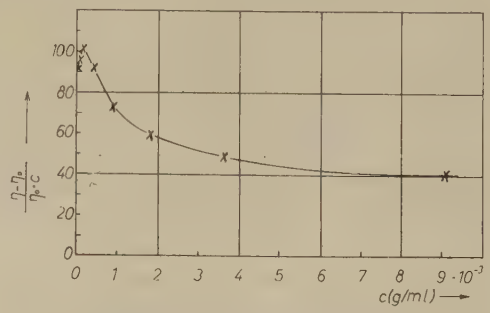


Abb. 4. Die Abhängigkeit der Viskosität eines Kieselsäuresols von der Konzentration

Aufladung bewirkt sein. Für die Klärung unserer Frage ist jedoch, wie man gleich sehen wird, dieses Problem unwesentlich. Mit Hilfe der in Tabelle 4 angegebenen Gleichung [1] (7) kann man nun unter Verwendung der aus Abb. 5 entnommenen Viskositätszahl $Z\eta = 109$[4]) das Achsenverhältnis eines hypothetischen abgeplatteten Rotationsellipsoids zu $\frac{1}{301}$ bestimmen. Die Dicke unserer Kieselsäure berechnet sich zu 5 Å, so daß man unter Vernachlässigung der sicher vorhandenen Wasserhaut einen minimalen Durchmesser und damit auch ein minimales Molekulargewicht berechnen kann. Die Ergebnisse solcher Überlegungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Man erkennt aus der großen Diskrepanz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Molgewicht, daß die möglichst enge geordnete Aneinanderlagerung der Kieselsäure-

[4]) *G. V. Schulz, H. G. Cantow* und *G. Meyerhoff* haben diese „konventionelle" Viskositätszahl oder einfach Viskositätszahl $Z\eta \equiv \left[\frac{\eta_{spez}}{c}\right]_{G_{konv}}^{C\to 0}$ vorgeschlagen, um Verwechslungen mit der Grenzviskositätszahl zu vermeiden. [Methoden der org. Chemie, *Houben-Weyl Bd. III* Teil 1 432 (Stuttgart 1955)]. Zur Berechnung eines minimalen Achsenverhältnisses ist die Verwendung von $Z\eta$ an Stelle von $[\eta] \equiv \left[\frac{\eta_{spez}}{c}\right]_{G\to 0}^{C\to 0}$ erlaubt, da $[\eta]$ nur größer oder höchstens gleich $Z\eta$ sein kann.

Tabelle 4

$$Z\eta = 109 \quad \frac{\eta_{spez}}{\varrho} = 109 \cdot \text{Dichte} = 109 \cdot 1{,}9 = 207 .$$

Mit Hilfe von Gleichung [1]:

$$\frac{\eta_{spez}}{\varrho} = 2{,}5 + \frac{32}{15\pi}\left(\frac{1}{p} - 1\right) - 0{,}628\,\frac{\frac{1}{p} - 1}{\frac{1}{p} - 0{,}075} . \quad [1]$$

wobei ϱ dem Gesamtvolumen der pro cm³ der Suspension vorhandenen Rotationsellipsoide entspricht und p das Achsenverhältnis $= \frac{\text{kleine Halbachse}}{\text{große Halbachse}}$ ist,

erhält man p zu: $\frac{1}{301} \approx \frac{2{,}5}{750}$

große Halbachse des Rotationsellipsoids = 750 Å.

Unter Verwendung der Elementarfläche

$$\boxed{(Si_6O_6)O_{6/2}}\,(OH)_6$$

von 70 Å² ergibt sich: Molgew. berechnet: 10 Millionen. Zum Vergleich: Molgew. bestimmt aus gemessenen Sedimentations- und Diffusionskonstanten: 530000

netze unter Ausbildung eines neuen netzähnlichen Gebildes nicht verwirklicht ist, so daß man also mit einer möglichst ungeordneten Anordnung der einzelnen Netze rechnen muß.

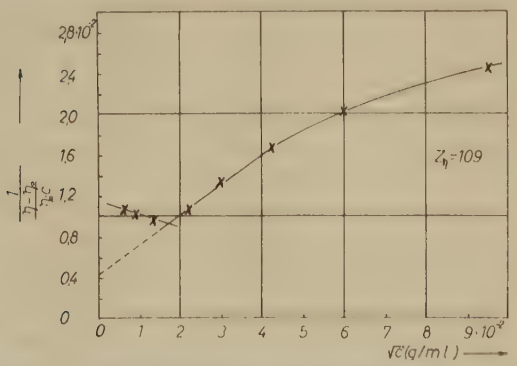


Abb. 5. Die Abhängigkeit der Viskosität eines Kieselsäuresols von der Konzentration; aufgetragen ist

$$\frac{1}{\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c}} \text{ gegen } \sqrt{c}$$

Bei der Alterung des Sols treten immer mehr Kieselsäurenetze zu immer größeren Kolloidteilchen zusammen. Bei der eben beschriebenen ungeordneten Anordnung der einzelnen Netze wird bei zunehmender Größe der Teilchen eine Knäuelung immer mehr begünstigt. Dadurch ergibt sich zwischen Netzen, die zu denselben Kolloidteilchen gehören, die Möglichkeit von Berührungen, die zur Ausbildung von neuen Siloxanbindungen führen können und dadurch eine Versteifung des ganzen Gebildes bewirken. Dadurch würde eine Vergrößerung der Anisotropie der Kieselsäureteilchen bei zunehmender Aufladung erschwert oder sogar unmöglich gemacht werden. Man findet auch wirklich bei sehr alten Solen, daß die Viskosität beim Verdünnen nur sehr wenig zunimmt (Abb. 6). Daß obige Erklärung für dieses Verhalten zutrifft, ergibt sich aus der Tatsache, daß man diesen Zustand der Versteifung wieder rückgängig machen kann, indem man das Sol bei einem p_H von ca. 8,5 aufbewahrt. Auf Seite 13 wurde gezeigt, daß dabei besonders beanspruchte Si–O–Si-Bindungen zwischen einzelnen Netzen gesprengt und dadurch einige Netze von den Kolloidteilchen abgelöst werden. Man erhält durch diese Behandlung wieder ein Sol mit normalem Viskositätsverhalten (Abb. 6)[5]).

Auch im feuchten Kieselsäuregel, das durch genügend lange Alterung aus dem Sol entsteht, ist dieses Bauprinzip, d. h. Verknüpfung von Netzen der Kieselsäure $H_2Si_2O_5$ über Si–O–Si-Bindungen am Rande der einzelnen Netze, erfüllt; denn auch aus diesen Gelen läßt sich die Kieselsäure durch Ausfrieren isolieren, und alle ihre H-Ionen sind gegen Cu-Ionen austauschbar. Bei p_H = 8–9 erhält

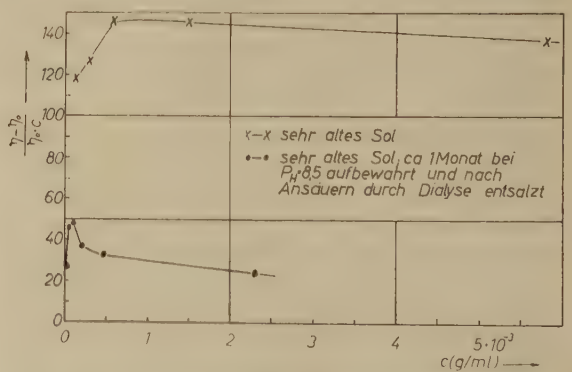


Abb. 6. Die Abhängigkeit der Viskosität eines sehr alten Kieselsäuresols von der Konzentration, sowie die Änderung dieses Viskositätsverhaltens nach etwa einmonatiger Aufbewahrung dieses Sols bei p_H = 8,5

man aus diesem Gel wieder ein Sol, das ebenfalls pro Si-Atom noch eine OH-Gruppe besitzt.

Man muß also bei der Entstehung von Kieselsäuresolen aus niedermolekularer Kieselsäure unter milden Bedingungen zwei sich zeitlich überschneidende Vorgänge unterscheiden: 1. Die Bildung der lepidoiden

[5]) Zur besseren Vergleichsmöglichkeit mit dem unbehandelten sehr alten Sol war das einen Monat bei p_H = 8,5 aufbewahrte sehr alte Sol auf p_H = 2,5 gebracht und anschließend durch Dialyse entsalzt worden.

Kieselsäure $H_2Si_2O_5$ und 2. die unregelmäßige Verknüpfung ihrer Netze über Si–O–Si-Bindungen an den Rändern. Dieses Bauprinzip ist auch im feuchten Gel noch verwirklicht, und es ist anzunehmen, daß auch das Silicagel derart gebaut ist.

Für die Durchführung der Sedimentations- und Diffusionsmessungen in den Behringwerken Marburg, sowie im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Frankfurt, danken wir Herrn Professor Dr. *H. E. Schultze* und Herrn Professor *Dr. J. Stauff*, sowie ihren Mitarbeitern herzlich. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Fußend auf Arbeiten von *H. Kautsky* und Mitarb., die die lepidoide Struktur der durch Ausfrieren aus dem *Graham*-Sol erhältlichen Kieselsäure $(H_2Si_2O)_{5\,n}$ nachgewiesen haben, wird das Kieselsäuresol selbst im wesentlichen mittels viskosimetrischer und chemischer Methoden untersucht. Es folgt aus diesen Messungen, daß die einzelnen Kolloidteilchen des Sols völlig unabhängig voneinander sind und aus Netzen der auch den Schichtsilikaten zugrunde liegenden Kieselsäure $(H_2Si_2O_5)_n$ bestehen. Diese Netze, aus Monokieselsäure durch gerichtete zweidimensionale Kondensation gebildet, werden über Si—O—Si-Bindungen miteinander verknüpft. Durch die Beweglichkeit der Kieselsäurenetze an den Si—O—Si-Knüpfstellen ist eine weitgehende Formänderung der Kolloidteilchen möglich, die sich z. B. in der Abhängigkeit der Viskosität und der Sedimentationskonstante der Sole vom p_H äußert. Es wird nachgewiesen, daß im feuchten Kieselsäuregel das gleiche Strukturprinzip wie im Sol verwirklicht ist, so daß die Übertragung obiger Modellvorstellung auch auf das entwässerte Produkt mit großer Wahrscheinlichkeit erlaubt ist.

Schrifttum

1) *Ljubavin, N.*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 727 (1889). *A. Lottermoser*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 3976 (1908).

2) *Weitz, E.* und *H. Franck*, Dissertation (Giessen 1948).

3) Lepidoide, I, *H. Kautsky* und *R. Irnich*, Z. anorg. allgem. Chem. **295**, 193 (1958). Lepidoide II, *H. Kautsky* und *H. Pfleger*, Z. anorg. allgem. Chem. **295**, 206 (1958).

4) Lepidoide IV, *H. Kautsky* und *H. Saukel*, Z. Elektrochem. **63**, 355 (1959).

5) *Kautsky, H.* und *I. Cornelius*, Dissertation (Marburg 1959).

6) *Kautsky, H.*, Z. Naturforschg. **7b**, 179 (1952).

7) *Kuhn, W., H. Kuhn* und *P. Buchner*, Ergebn. exakt. Naturw. **15**, 1 (1951).

8) *Alexander, G. B., W. M. Heston* und *R. K. Iler*, J. phys. Chem. **58**, 453 (1954).

9) *Fuoss, R. M.*, J. Polymer Sci. **3**, 603 (1948); **4**, 96 (1949).

10) *Mathieson, A. R.* und *M. R. Porter*, J. Polymer Sci. **21**, 495 (1956) (dort noch weitere Literatur).

Diskussion

K. Hess (Hannover): Ich möchte fragen, ob die Lösungen Ihres Systems Thixotropie zeigen und ob man nicht bei so regelmäßigen Blättchen in Lösung mit Schwarmbildung rechnen muß, die durch parallele Ausrichtung der Blättchenebenen ähnlich wie bei den Benzolringen des Benzopurpurins in wässerigen Lösungen auftritt.

U. Hofmann (Darmstadt): Wäre nicht auch eine weniger regelmäßige Struktur der $H_2Si_2O_5$ mit den unten genannten Ergebnissen verträglich? Z. B. eine Bindung der OH-Gruppen abwechselnd an beide Oberflächen der Struktur oder ein Netz aus 4-, 5-, 6-, 8-Ringen (wie es die bekannte zweidimensionale Darstellung der Quarzglasstruktur zeigt).

O. Henning (Jena): Darf ich Sie fragen, welche experimentellen Beweise Sie für die Existenz der Blättchen haben. Bei der erwähnten Methode der Gefriertrocknung besteht die Möglichkeit, daß die Form der entstehenden Lösungsmittel-Kristalle eine Lamellentextur vortäuscht. (Vgl. Untersuchungen von *Patat*.)

H. L. Booij (Leiden): Kann man in Ihren Solen auch Strömungsdoppelbrechung beobachten?

W. Noll (Leverkusen): Es wurde die Möglichkeit diskutiert, daß die Kieselsäurenetze nach Art der Halloysit-Struktur röhrenförmig gebogen seien. Nun kommt in diesem Mineral die Biegung der Schichten dadurch zustande, daß sie mit – in der Maschengröße nicht ganz übereinstimmenden – Aluminiumhydroxydnetzen kondensiert sind. Welche Vorstellung darf man sich im vorliegenden Fall von den Gründen machen, die Anlaß zu einer Krümmung der Kieselsäurenetze geben sollten?

Schlußwort *H. Pfleger* (Marburg/L.):

Zu *K. Hess* (Hannover): Thixotropie wurde an unseren Kieselsäuresolen bis jetzt nie beobachtet. Ich glaube, daß eine Schwarmbildung mit der Reversibilität der Viskosität nicht vereinbar ist, da man dann wenigstens geringfügige Unterschiede der Viskosität erwarten sollte, wenn man die Sole vor dem starken Verdünnen oder erst nachher ansäuert. Außerdem glaube ich, daß eine Schwarmbildung nicht eintritt, weil die einzelnen Kolloidteilchen aus mehreren Blättchen bestehen, die über Si–O–Si-Bindungen in unregelmäßiger Anordnung verbunden sind, und deshalb eine parallele Ausrichtung all dieser Blättchen nicht zu erwarten ist.

Zu *U. Hofmann* (Darmstadt): Durch Austauschversuche mit Methylenblau haben *Kautsky* und *Saukel* nachgewiesen, daß sich, wie auch bei den natürlichen Schichtsilikaten, alle OH-Gruppen auf einer Seite der Kieselsäurenetze befinden.

Ein Netz aus 4-, 5-, 6-, 8- Ringen wäre mit den beschriebenen Eigenschaften des Kieselsäuresols auch vereinbar. Bei der völlig ungestörten Bildung der Kieselsäurenetze scheint mir jedoch die auch in der Natur vorhandene regelmäßige Anordnung die wahrscheinlichere zu sein. *Kautsky* und Mitarb. befassen sich zur Zeit noch mit einer genaueren Klärung dieser Frage.

Zu *O. Henning* (Jena): Die Kieselsäureblättchen werden nicht durch eine Gefriertrocknung isoliert, sondern sie werden durch kurzes Einfrieren ohne Entfernung von Wasser nur so stark aufeinandergepreßt, daß sie nach dem Auftauen aneinander haften bleiben

und nur durch starke Aufladung z. B. durch Th-Ionen wieder voneinander gelöst werden. Die Existenz der Blättchen ist durch Arbeiten von *Kautsky* und Mitarb. insbesondere durch die Bestimmung der freien OH-Gruppen durch Austauschversuche, sowie durch Oberflächenmessungen sichergestellt.

Zu *H. L. Booij* (Leiden): Messungen der Strömungsdoppelbrechung sind noch nicht durchgeführt worden. Eine Strömungsdoppelbrechung ist zu erwarten.

Zu *W. Noll* (Leverkusen): Da alle OH-Gruppen auf einer Seite des Netzes stehen, könnte man sich vorstellen, daß bei starker Aufladung z. B. durch Zugabe von geringen Mengen Alkali zu dem verdünnten Sol oder bei starker Verdünnung des Sols durch die gegenseitige Abstoßung der Sauerstoffionen der Oberfläche eine Krümmung der Kieselsäurenetze möglich wäre. Dies würde in Übereinstimmung stehen mit der Abnahme der Viskosität des Kieselsäuresols bei starker Verdünnung.

Aus dem anorganisch-wissenschaftlichen und dem organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen

Zur Kenntnis des Systemes SiO_2/H_2O. Silanol- und Wassergehalte in amorphen, hochkondensierten Kieselsäuren und ihr Verhalten bei De- und Rehydratisierung[1])

Von W. Noll, K. Damm und R. Fauß

Mit 9 Abbildungen in 13 Einzeldarstellungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 3. Februar 1960)

Zur Problemstellung

Nach einer wohl allgemein anerkannten Vorstellung, die besonders durch die Untersuchungen von *R. Schwarz* (1, 2) gefördert wurde, entstehen amorphe, hochkondensierte Kieselsäuren, soweit sie Produkte der Hydrolyse hydrolysierbarer Siliciumverbindungen oder der Fällung aus wäßrigen Lösungen sind, durch spontane Kondensation aus niedermolekularen Kieselsäuren („Oligokieselsäuren"). Der erzielte Kondensationsgrad hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Als Reste des Kondensationsgeschehens enthalten solche Substanzen stets neben Wasser mehr oder weniger große Anteile an SiOH-(Silanol-)Gruppen. Außerdem können Silanolgruppen, insbesondere in bei hohen Temperaturen entstandenen amorphen Kieselsäuren, durch Rehydratisierung, und zwar schon durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit entstehen. Der qualitative Nachweis für die Anwesenheit von Silanolgruppen wurde in einigen Kieselsäurepräparaten mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie erbracht (3, 4).

Der quantitativen Erfassung der Silanolgruppen stehen freilich erhebliche Schwierigkeiten im Wege, die vornehmlich dadurch bedingt sind, daß alle Kieselsäuregele mehr oder weniger große Mengen Wasser enthalten und daß die Reaktionen der Silanolgruppen oft denen des Wassers sehr ähnlich sind. Zudem besteht zwischen Silanolgruppen einerseits und der Siloxanbindung und freiem Wasser andererseits ein Gleichgewicht, das relativ leicht – wie auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen – verschoben werden kann:

$$\equiv SiOH + HOSi \equiv \rightleftharpoons \equiv SiOSi \equiv + H_2O\,.$$

Bei dem Versuch, Silanolgruppen und Wasser in einer hochkondensierten Kieselsäure zu bestimmen, muß also die Möglichkeit, daß der chemische Eingriff eine Gleichgewichtsverschiebung zur Folge hat, bedacht werden. Sie muß vornehmlich dann einkalkuliert werden, wenn zufolge der Gelstruktur der hochkondensierten Kieselsäuren den Reagenzien der Zutritt zu den Silanolgruppen und zum Wasser erschwert wird und Diffusionsvorgänge in den Kapillaren geschwindigkeitsbestimmend werden.

Aus diesen Gründen kann den früheren Versuchen zur Eluierung des Wassers mit wasserlösenden Lösungsmitteln *(Willstätter, Kraut)* oder flüssigem Ammoniak *(W. Biltz)* sowie des thermischen Abbaues *(Thiessen* und *Körner, Schwarz, Simon* und *Rath)* keine Bedeutung für die hier interessierende *quantitative* Unterscheidung von Wasser und Silanolgruppen beigemessen werden. Auch in neueren Arbeiten, die sich mit der Bestimmung von Silanolgruppen in Kieselsäuren befassen, wird das Problem der Trennung von Wasser und Silanolgruppen einfach in der – sicher unzureichenden – Weise gelöst, daß das „Wasser" durch Erhitzen unter vermindertem Druck ausgetrieben wird, wobei die Bedingungen offenbar mit einer gewissen Willkür gewählt werden. Man dehydratisierte im „scharfen" Vakuum (5),

[1]) In gekürzter Form vorgetragen von *K. Damm* auf der 19. Jahrestagung der Kolloidgesellschaft in Bad Oeynhausen am 22. 10. 1959.

durch Erhitzen auf 120°C (6), durch zweistündiges Erhitzen auf 180°C im Vakuum (7), durch Erhitzen im Vakuum auf 150°C (8) oder gar auf 250°C (9). In den so vom Wasser befreiten Präparaten wurden die Silanolgruppen teils mit Diboran (8, 9), teils durch Veresterung mit primären Alkoholen (5), teils durch Methoxylierung mit Diazomethan (7) oder auch einfach durch weiteres Erhitzen (6) zu bestimmen gesucht.

Sehr interessant erschien der Gedanke *H. W. Kohlschütters*, eine Unterscheidung zwischen Silanolgruppen und Wasser durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan herbeizuführen (10); leider zeigte sich, daß in Silicagelen nur ein Bruchteil der Silanolgruppen (etwa 30%) in Reaktion zu bringen ist (11).

In der jüngsten Publikation zu diesem Thema, die während der Niederschrift der vorliegenden Arbeit erschien, wandten *Boehm* und *Schneider* (12) einige Methoden, die durch Anwesenheit von Wasser nicht gestört werden sollten, zur Bestimmung der Silanolgruppen in einem speziellen amorphen Siliciumdioxyd an, das durch Flammenhydrolyse von $SiCl_4$ gewonnen wird[2]) und im Originalzustand eingesetzt wurde. Es konnte gezeigt werden, daß die an Silicium gebundenen OH-Gruppen durch Chlor substituierbar sind, das mit Natronlauge abgespalten und mit Silbernitrat potentiometrisch titriert wird. Diese Methode liefert Werte, die mit den in unserer Arbeit erhaltenen sehr gut übereinstimmen (s. Tabelle 5). Ihnen am nächsten kommen die durch Ca-Ionenaustausch sowie die durch Veresterung mit primären Alkoholen gewonnenen Zahlen (12). Das Thionylchloridverfahren erfordert vor der Bestimmung der Si—Cl—Bindung sorgfältige Entfernung der Umsetzungsprodukte des Thionylchlorides mit dem adsorbierten Wasser, die man durch längeres Erhitzen im Hochvakuum erreicht. Dies scheint nicht bei allen Kieselsäuren zu gelingen; bei einem feinporigen Silicagel konnten selbst nach 3-tägigem Entgasen bei 200°C noch erhebliche Mengen an Schwefelverbindungen festgestellt werden (12).

Einen Weg zur quantitativen Unterscheidung von Wasser und Silanolgruppen in Kieselsäuren mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie zu finden, erschien selbstverständlich von Anfang an sehr reizvoll, da hierbei das Objekt der Untersuchung unberührt von chemischen Eingriffen bleibt. Jedoch ist die Aufgabe für die hier diskutierten Systeme noch nicht gelöst worden. Die Valenzschwingung der freien OH-Gruppe bei 2,7 μ wird in Anwesenheit von Wasser mehr oder weniger überdeckt von einer breiten Absorption bei 3 μ; diese wird durch OH-Gruppen hervorgerufen, deren Schwingung durch Wasserstoffbrückenbindung gehemmt ist. Die 3 μ-Absorption tritt nicht nur auf, wenn die Konzentrationen an Wasser *oder* Silanolgruppen hoch sind, sondern auch, wenn das System nur kleine Mengen Wasser neben kleinen Anteilen an Silanolgruppen enthält, da die Wassermoleküle zur Wasserstoffbrückenbindung an Silanolgruppen neigen. Als scharfe, auswertbare Absorption stellt sich die Valenzschwingung bei 2,7 μ lediglich dann dar, wenn Silanolgruppen *oder* Wasser in kleiner Konzentration vorliegen (13). Organosilanole, in 0,05-molarer Konzentration in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zeigen sie in ebenso scharfer Ausbildung wie Wasser, das entsprechend seiner Sättigungskonzentration in Tetrachlorkohlenstoff gelöst ist. Als indifferentes „Lösungsmittel" für Silanolgruppen wirkt auch das Siloxannetzwerk (13).

Veranlaßt durch Problemstellungen, die sich bei der Untersuchung von Organopolysiloxanen ergaben, hatten wir uns mit der Frage befaßt, inwieweit Wasser neben Silanolgruppen mit Hilfe von *Karl-Fischer*-Reagenz erfaßt werden kann. Dieser Versuch erschien insofern zunächst wenig aussichtsreich, als nach *Gilman* (14) Silanolgruppen mit *Karl-Fischer*-Reagenz titriert werden können. Wir fanden jedoch erhebliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit des Wassers und der in Siloxannetzwerken gebundenen Silanolgruppen, was zunächst eine Bestimmung ihres Gehaltes in gelösten Siliconharzen möglich machte (13).

Wir haben diese Methode auch zur Untersuchung der Silanol- und Wassergehalte in amorphen, hochkondensierten Kieselsäuren angewandt und sie dabei weiter verfeinert. Über die bei diesen Arbeiten erzielten Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

Bestimmung von Wasser neben Silanolgruppen

Die von uns angewandte Methode besteht darin, daß die zu untersuchende Substanz in Pyridin und/oder Methanol gelöst oder aber in möglichst feindispersem Zustand darin suspendiert wird, und daß man die Lösung bzw. Suspension unter bestimmten, nachstehend beschriebenen Bedingungen titriert, unter denen sich nur der Wasseranteil des Geles mit dem Reagenz umsetzt. Der Gesamt-

[2]) Aerosil der Degussa, Frankfurt a. M.

wassergehalt wird durch Glühen der Probe bei 1100 °C und direkte Wägung des ausgetriebenen Wassers bestimmt. Aus der Differenz von Gesamtwasser- und *Karl-Fischer*-Wassergehalt ergibt sich der Silanolgruppengehalt.

Die Unterscheidung von Silanolgruppen und Wasser mit *Karl-Fischer*-Reagenz wird dadurch möglich, daß Wasser mit sehr viel größerer Geschwindigkeit als die Silanolgruppe in Reaktion tritt, und daß, wie später noch zu diskutieren sein wird, wahrscheinlich die Reaktionsmechanismen verschieden sind. Unsere Arbeiten ergaben weiterhin, daß sich die Reaktionen des Wassers und der Silanolgruppen mit *Karl-Fischer*-Reagenz um so schärfer voneinander trennen lassen, je niedriger der Überschuß an Reagenz in dem reagierenden System gehalten wird. Da unter solchen Bedingungen die visuelle Verfolgung der Titration schwierig, wenn nicht unmöglich wird, wurde das Dead-Stop-Prinzip angewandt. Außerdem verwendeten wir eine automatisch arbeitende Titrationseinrichtung[3]), die eine gleichmäßige, dosierte Zugabe des Reagenzes gestattete. Die Indikatorelektroden waren aus Platin. Die hohe Empfindlichkeit des Gerätes gestattete es, mit einem Überschuß von nur ca. 10^{-3} mg Jod pro ml zu arbeiten; dies entspricht einem Überschuß von nur etwa $1^0/_{00}$ über die theoretische, zur Reaktion erforderliche Jodmenge. Gemessen wurde der Verbrauch an *Karl-Fischer*-Reagenz in Abhängigkeit von der Zeit. Die Meßpunkte wurden graphisch ausgewertet.

Wegen des jeweils nur kleinen Überschusses an Reagenz im reagierenden System mußten besondere Schutzmaßnahmen getroffen werden. Es wurde in geschlossenen Gefäßen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit gearbeitet. Die Reagenzlösung enthielt ca. 67% Glykolmonomethyläther (15), 26% Pyridin, 4% Jod und 3% SO_2. Die Lösungsmittel Pyridin und Methanol wurden vor Gebrauch mit *Karl-Fischer*-Lösung wasserfrei gestellt. Die Präparate wurden in sie eingewogen. Der Titrationskolben war schwarz lackiert, da festgestellt werden konnte, daß eine Bestrahlung mit UV-Licht zu einem Verbrauch an Jod führte. Es erwies sich als zweckmäßig, den Titer der *Karl-Fischer*-Lösung auf 1 bis 2 mg Wasser/ml einzustellen.

Testversuche an monomeren Organosilanolen, denen kleine Mengen Wasser zudosiert worden waren, ergaben, daß die zugegebenen Wassermengen neben den Silanolgruppen analytisch erfaßbar waren. Die Titration einer Lösung von Triphenylsilanol und Wasser in Pyridin mit *Karl-Fischer*-Reagenz ergab die in Abb. 1 gezeigte Kurve; analog verhalten sich die Systeme Wasser/Diphenylsilandiol, Diäthylsilandiol und Tetramethyldisiloxandiol.

[3]) Titrator Typ TTT 1 der Firma Radiometer, Kopenhagen.

Die Kurven sind zugleich typisch für das Titrationsverfahren. Der erste rasche Verbrauch an Reagenz ist durch die Umsetzung mit Wasser bedingt; der zweite Teil, in dem die Kurven geradlinig und nur langsam ansteigen, entspricht dem Blindverbrauch und einer geringfügigen Reaktion der Silanolgruppen. Um den Verbrauch an Reagenz, der nur auf die Reaktion mit Wasser zurückzuführen ist, zu erfassen, muß also der geradlinige Kurventeil rückwärts linear bis zum Schnitt mit der Ordinate verlängert werden. Der so gewonnene Ordinatenabschnitt gilt als Maß für den Wassergehalt. Diese Extrapolation setzt natürlich voraus, daß der Reagenzverbrauch durch Silanolgruppen von Anfang an gleichmäßig ist. Sollten die OH-Gruppen – was denkbar wäre – in den ersten Minuten, solange noch Wasser zur Verfügung steht, langsamer als *nach* dem Verbrauch des Wassers reagieren, so würde die Extrapolationskurve anfangs flacher verlaufen und auf einen geringfügig höheren Wassergehalt führen. Wir schätzen aus solchen Überlegungen die Fehlermöglichkeiten der Titration auf ungünstigstenfalls ca. ± 5%.

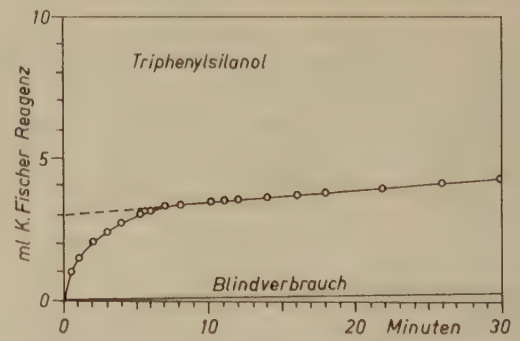


Abb. 1. Titrationskurve einer Lösung von Triphenylsilanol und Wasser

Unsere Befunde stehen nicht in Widerspruch zu der Mitteilung von *Gilman* (14), daß Silanolgruppen mit *Karl-Fischer*-Reagenz titriert werden können. Nur gelingt die Silanoltitration erst bei Anwendung eines Überschusses an *Karl-Fischer*-Reagenz, bevorzugt dann, wenn man in der üblichen Weise zunächst einen Überschuß an Reagenz zufügt und diesen zurücktitriert. Die Reaktionszeit beträgt dann etwa 15 bis 30 Minuten.

Wendet man also nacheinander zunächst das Direkt-(Dead-Stop-)Verfahren, sodann das Rücktitrationsverfahren an, so kann man den Wassergehalt und den Silanolgruppengehalt an ein und derselben Probe bestimmen. Die Ergebnisse solcher Titrationen an zwei Silanolen, deren Lösungen in Pyridin bekannte Wassermengen zugefügt worden waren, zeigt Tab. 1. Für die Titration der Silanolgruppen in Triphenylsilanol wurde ein Reagenzüberschuß von 10%, in Tetramethyldisiloxandiol ein solcher von 150% der theoretischen Reagenzmenge angewandt. Die Übereinstimmung der gemessenen und der zu erwartenden Werte ist sehr gut.

Bei der Übertragung des Verfahrens auf amorphe, hochkondensierte Kieselsäuren ist zu berücksichtigen, daß die Reaktion nunmehr im heterogenen System ausgeführt werden muß. Da hier Diffusionsvorgänge in den Poren der Teilchen geschwindigkeitsbestimmend werden können, begannen wir zunächst mit extrem hoch dispersen Kieselsäurepräparaten

vom Typ des Aerosiles[4]) und Vulkasiles[5]), dehnten aber später die Untersuchungen mit Erfolg auch auf Kieselsäuren wesentlich geringeren Dispersitätsgrades aus. Auch die OH-Gruppen in einem hochdispersen Aluminiumoxyd erwiesen sich als titrierbar.

Tabelle 1

Wasser- und OH-Bestimmung in Silanolen mit *Karl-Fischer*-Reagenz durch Direkt-(Dead-Stop-)Titration (*D*) und Rücktitration (*R*)

	Triphenyl-silanol	Tetramethyl-disiloxandiol
Einwaage:		
OH in Silanol-gruppen, mg	5,44	31,0
Wasserzusatz, mg	0,32	16,8
gefunden:		
OH in Silanol-gruppen (*R*), mg	5,39	31,4
Wasser (*D*), mg	0,34	16,7
% OH gefunden	6,10	20,8
% OH theoretisch	6,15	20,5

Wie Abb. 2 zeigt, sind die Titrationskurven, die man nach der Direkt-(Dead-Stop-)Methode erhält, denen von Silanolen analog. Einem ersten raschen Verbrauch von *Karl-Fischer*-Reagenz, der der Umsetzung mit dem Wasser entspricht, folgt ein sehr viel langsamerer Verbrauch, der z. T. aus dem Blindverbrauch, z. T. aus einer geringfügigen Reaktion von OH-Gruppen resultiert. Auch hier kann durch Extrapolation der dem Wassergehalt entsprechende Verbrauch an *Karl-Fischer*-Lösung ermittelt werden.

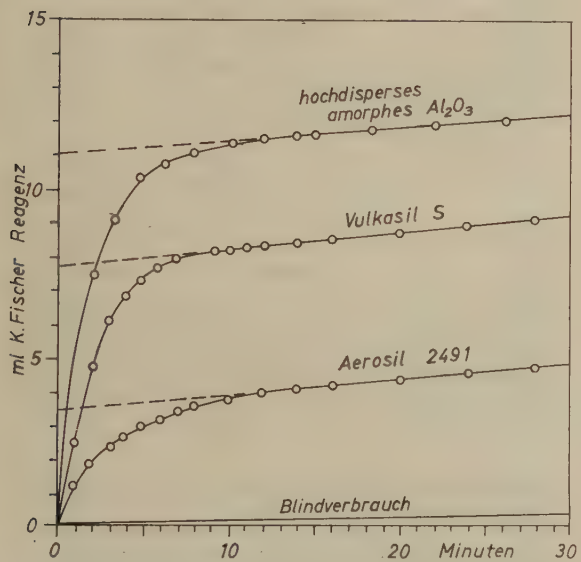


Abb. 2. Titrationskurven von Kieselsäure- und Tonerdepräparaten

[4]) Hersteller Degussa, Frankfurt a. M.
[5]) Hersteller Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

Eine Vorstellung davon, welchen Einfluß die Teilchengröße auf den Verlauf der Titration hat, geben Versuche, die an einem gemahlenen und durch Windsichtung in verschiedene Kornfraktionen zerlegten Kieselgel[6]) [7]) (Xerogel) gemacht wurden. Die Titrationskurve der Fraktionen $< 10\,\mu$, 10 bis $100\,\mu$ und $> 100\,\mu$ zeigt Abb. 3, in die zum Vergleich die Titrationskurven von Triphenylsilanol mit eingezeichnet wurde. Es ist er-

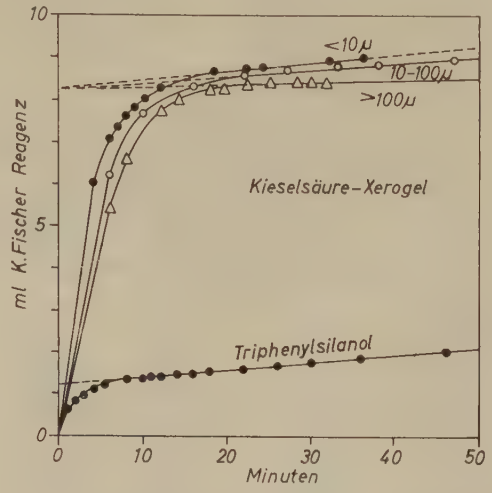


Abb. 3. Titrationskurven verschiedener Korngrößenfraktionen eines Kieselsäure-Xerogels

sichtlich, daß die Reaktion des Wassers in dem Kieselgel längere Zeit beansprucht als in den gelösten Silanolen und daß mit steigender Korngröße die Reaktionsgeschwindigkeit des Wassers abnimmt. Im gleichen Sinne nimmt verständlicherweise auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Silanolgruppen ab, was sich an dem immer flacher werdenden Verlauf des zweiten Kurventeiles kundgibt. Diffusionsvorgänge spielen also für die Reaktionsgeschwindigkeit eine Rolle, sind aber nicht so hemmend, daß im untersuchten Teilchengrößenbereich die Titration undurchführbar würde. Sie gelingt bei dem untersuchten Kieselgel auch mit Teilchen von über $100\,\mu$ Durchmesser. Bemerkenswert erscheint, daß die Extrapolationen der geradlinigen Kurvenäste aller drei Titrationskurven desselben Kieselgeles, das jedoch in verschiedenen Teilchengrößen titriert wurde, auf genau den gleichen Ordinatenwert führen.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist, wie aus Tab. 2 hervorgeht, gut. Jedoch wurde festgestellt, daß verschiedene Proben ein und desselben Produktes sich nicht unerheblich im Wasser- und auch im Silanolgruppengehalt unterscheiden (Tab. 3). Dies sollte bedacht werden, wenn die Leistungsfähigkeit verschiedener Methoden an hochdispersen Kieselsäurepulvern und Kieselgelen erprobt wird.

[6]) Kieselgel der Gebr. Herrmann, Köln; stückiges Gel, 3–5 mm Körnung, Typ Em.
[7]) Wir danken Herrn Dr. *Kraus*, Ingenieur-Abteilung AP der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Präparierung.

Tabelle 2
Reproduzierbarkeit der Titration

Kieselsäure	% H_2O nach *Karl Fischer* Einzelwerte	% H_2O nach *Karl Fischer* Mittelwerte
Aerosil Standard	2,08	
	2,05	
	2,03	2,05 ± 1,5
	2,08	
	2,02	
Vulkasil S	7,36	
	7,31	
	7,28	7,34 ± 1
	7,40	

Tabelle 3
Zur Variationsbreite des Wasser- und Silanolgehaltes bei ein und demselben Kieselsäuretyp

Kieselsäure	% H_2O gesamt bei 1100° C	% H_2O nach *Karl Fischer*	% OH als SiOH
Vulkasil S,			
Präparat 1	10,63	7,57	5,78
Präparat 2	10,60	7,82	5,25
Präparat 3	9,05	6,48	4,86
Präparat 4	10,45	8,08	4,44
Präparat 5	9,55	7,63	3,63
Aerosil 2491			
Präparat 1	4,40	3,34	2,00
Präparat 2	4,10	2,93	2,21

Auffallend war ferner die ausgeprägte Hygroskopizität mancher Kieselsäuren, insbesondere der Aerosilproben, die ein Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß beim Einwägen und Manipulieren erforderlich machte.

Bei allen hochkondensierten Kieselsäurepräparaten gelang es nicht, außer dem Wassergehalt auch den Gehalt an OH-Gruppen mit *Karl-Fischer*-Reagenz nach dem Rücktitrationsverfahren zu ermitteln. Offenbar nimmt die Reaktion der letzten Reste an OH-Gruppen sehr lange Zeit in Anspruch.

Am einfachsten ist es, den Gehalt an Wasser *und* OH-Gruppen eines Geles durch Erhitzen zu erfassen. Allerdings müssen die Temperaturen sehr hoch sein, da die letzten Anteile an Silanolgruppen schwer zu kondensieren sind (vgl. Abb. 6, 7); ferner genügt nicht eine einfache Glühverlustbestimmung, da die Gele auch andere flüchtige Anteile (u. a. Reste von Chlorwasserstoff, Kohlendioxyd) enthalten können. Wir benutzten daher eine elementaranalytische Apparatur und erhitzten die Substanz mindestens zwei Stunden im Quarzrohr auf 1100° C in einem Wasser-, Kohlendioxyd- und Sauerstoffreien Stickstoffstrom. Das ausgetriebene bzw. durch Kondensation der Silanolgruppen gebildete Wasser wurde in üblicher Weise durch Absorption bestimmt. Bei der Berechnung des Silanolgruppengehaltes aus der Differenz an Gesamtwasser und *Karl-Fischer*-Wasser ist zu berücksichtigen, daß ein Mol Wasser zwei Molen OH in Silanolgruppen äquivalent ist. Da die Silanolgruppengehalte aus der Differenz des Gesamtwasser- und molekularen Wassergehaltes ermittelt werden, ist die Genauigkeit der Methode am geringsten, wenn die Silanolgehalte der Präparate klein, die Gehalte an molekularem Wasser groß sind.

Die Gründe dafür, daß in der vorstehend beschriebenen Weise das erstrebte Ziel überhaupt erreicht werden kann, Silanol- und Wassergehalte also im Verhalten gegen *Karl-Fischer*-Reagenz unterschieden werden können, sehen wir in einer stark unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit der als Wasser und als Silanolgruppen gebundenen OH-Gruppen, die unter den obwaltenden Bedingungen durch den Verlauf der Titrationskurven belegt wird. Die Reaktion des Wassers geht so schnell vonstatten, daß eine Verschiebung im Silanolgruppengleichgewicht das Ergebnis nicht erheblich verfälschen kann. Hierin liegt wohl auch der Unterschied zu den älteren Eluierungsverfahren, bei denen man längere Zeit größere Mengen Extraktionsmittel auf die Präparate einwirken läßt. Die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich darauf zurückführen, daß das *Karl-Fischer*-Reagenz mit Wasser und Silanolgruppen nach verschiedenartigen Mechanismen reagiert. Die Umsetzung des (methanolhaltigen) Reagenzes mit Silanolen liefert nämlich nach *Gilman* (14) Methoxysilane, so daß die Reaktion der Silanolgruppen als:

$$\equiv SiOH + J_2 + SO_2 + 2\,CH_3OH \rightarrow \equiv SiOCH_3 + 2\,HJ + CH_3HSO_4$$

formuliert werden kann, während Wasser nach

$$H_2O + J_2 + SO_2 + CH_3OH \rightarrow 2\,HJ + CH_3HSO_4$$

reagiert. Hierzu kommt, daß die Umsetzung des Reagenzes mit Wasser in homogener Phase verläuft, während die Reaktion mit den Silanolgruppen eine Grenzflächenreaktion ist.

Silanol- und Wassergehalte in amorphen, hochkondensierten Kieselsäuren

Die Silanol- und Wassergehalte, die in einigen Kieselsäurepräparaten ermittelt wurden, sind in Tab. 4 zusammengestellt. Erwartungsgemäß besitzen diejenigen Kieselsäuren, die bei hohen Temperaturen her-

Tabelle 4

Silanol- und Wassergehalte verschiedener Kieselsäurepräparate (hochdisperse Kieselsäurepulver und Xerogel) (vgl. Tabelle 3)

	spez. Oberfl. nach BET m^2/g	% H_2O gesamt bei 1100° C	% H_2O nach *Karl Fischer*	% OH als SiOH	% OH	g-Atome Si pro Mol OH	Zahl der OH-Gr. in μ-Mol/m^2	Flächenäquivalent einer OH-Gruppe in Å²
Aerosil Standard[1])	180	2,98	2,05	0,93	1,75	17	5,4	31
Aerosil 2491[1])	350	4,40	3,34	1,06	2,00	15	3,2	53
Vulkasil S[2])	150	10,63	7,57	3,06	5,78	5	21,3	8
Vulkasil C[2])	90	10,83	7,94	2,83	5,35	5	33,3	5
Calciumsilikat-Füllstoff[2])	100	10,00	7,46	2,54	4,80	6	26,7	6
Santocel[3])	200	5,02	2,50	2,52	4,76	6	13,3	13
Kieselgel[4]):								
Fraktion $< 10\,\mu$	720	12,90[5])	6,64[5])	6,26	11,85	3	im Mittel	18
Fraktion 10–100 μ		24,17	17,65	6,52	12,30	3		
Fraktion $> 100\,\mu$		23,80	17,55	6,25	11,80	3	9,6	

[1])–[3]) Hochdisperse Typen.
[1]) Durch Hochtemperaturhydrolyse von $SiCl_4$ hergestellt (Degussa).
[2]) Durch Fällung aus Natriumsilikatlösungen gewonnen (Farbenfabriken Bayer).
[3]) Durch Fällung aus Natriumsilikatlösung gewonnen, durch Entspannung oberhalb der kritischen Temperatur getrocknet (Monsanto).
[4]) Xerogel 3–5 mm Körnung, Typ Em (Gebr. Herrmann, Köln).
[5]) Durch übermäßig lange Windsichtung getrocknet; vgl. Text.

gestellt wurden, nämlich die Aerosiltypen, die geringsten OH-Gehalte. Die aus wäßrigen Lösungen gefällten hochdispersen Kieselsäuren vom Typ der Vulkasile und des Santocels haben einen doppelt bis dreimal so hohen OH-Gehalt. Am höchsten liegt der OH-Gehalt mit rund 12% im Kieselsäure-Xerogel. Auch der Wassergehalt ist in den Produktengruppen verschieden: am niedrigsten in den thermisch erzeugten Aerosiltypen, höher in den gefällten Vulkasiltypen, am höchsten im Kieselgel. Relativ niedrig liegt der Wassergehalt im Santocel, da dieses Präparat durch Entspannung oberhalb der kritischen Temperatur des Wassers getrocknet ist (16). Der auffallend niedrige Wassergehalt der $10\,\mu$-Fraktion des Kieselsäure-Xerogels erklärt sich daraus, daß diese Fraktion lange Zeit windgesichtet werden mußte, um eine genügend saubere Korngrößentrennung zu erreichen, und daß die feinen Kieselgelteilchen dabei Wasser verloren.

Als das wohl interessanteste Resultat dieser Untersuchungen kann angesehen werden, daß die OH-Gehalte der aus wäßrigen Lösungen gewonnenen Kieselsäuren relativ hoch sind. In den Vulkasilen und im Santocel trägt jedes fünfte bis sechste, im Xerogel sogar jedes dritte Siliciumatom eine OH-Gruppe. Diese Produkte bestehen also aus teilkondensierten Polykieselsäuren, die noch erhebliche Anteile unkondensierter OH-Gruppen tragen. Die hohe Wasserdampfkapazität des Xerogels dürfte neben seiner Fähigkeit zur Kapillarkondensation auf den hohen Silanolgruppengehalt zurückzuführen sein, da die Silanolgruppen Adsorptionszentren darstellen, an denen sich Wassermoleküle über Wasserstoffbrücken bevorzugt anlagern können.

Ein Zusammenhang zwischen den Gehalten an Silanolgruppen und der spezifischen Oberfläche nach *Brunauer, Emmett, Teller* besteht nicht. Errechnet man daher das „Flächenäquivalent" (17) der OH-Gruppen als Quotienten aus der spezifischen Oberfläche nach BET und der Zahl der OH-Gruppen je Gramm, so ergeben sich recht streuende Zahlen (Tab. 4). Für das Aerosil Standard stimmt unser Ergebnis ausgezeichnet mit einem nach der Thionylchloridmethode von *Boehm* und *Schneider* erhaltenen Wert überein (Tab. 5). Die Flächenäquivalente der OH-Gruppen im Vulkasil, Santocel und dem Kieselsäure-Xerogel sind kleiner als die der Aerosiltypen. Sie liegen unter dem Wert von etwa 20 Å², den man

Tabelle 5

Silanolgehalte und Flächenäquivalente der Silanolgruppen im Aerosil (Standard), nach verschiedenen Methoden bestimmt

		mval/100 g	BET-Wert	Flächenäquivalent
Karl-Fischer-Differenz-Bestimmung (gemäß vorliegender Arbeit)		103	180	31
Thionylchloridmethode (*Boehm* und *Schneider* (12))	A	85	165	32
	B	55	146	44
Ca-Ionen-Eintausch (*Boehm* und *Schneider* (12))		ca. 80	165	ca. 30

wahrscheinlich als Flächenbedarf einer OH-Gruppe in amorphen Kieselsäuren wird ansehen dürfen (17). Das bedeutet, daß ein mehr oder weniger großer Teil der Silanolgruppen in diesen Präparaten nicht wie im Aerosil nur auf der Oberfläche, sondern auch im Inneren des Kieselsäuregerüstes gebunden sein muß.

Das Verhalten von Silanolgruppen und Wasser bei De- und Rehydratisierung der Kieselsäuregele

Über das Verhalten der Silanolgruppen und des Wassers bei De- und Rehydratisierung amorpher Kieselsäuren finden sich in der Literatur recht widersprechende Angaben. Nach einer immer wieder vertretenen Ansicht wird beim Erhitzen auf 110 bis 120°C lediglich das adsorbierte und kapillarkondensierte Wasser ausgetrieben, so daß man auch angegeben hat, daß durch einfaches Trocknen bei 120°C oder über P_2O_5 der Gehalt an Wasser von demjenigen an Silanolgruppen unterschieden werden könne (18). Von anderer Seite wird die Grenztemperatur, unterhalb deren nur molekulares Wasser ausgetrieben wird und oberhalb deren nur Silanolgruppen kondensiert werden, zu 170°C angegeben (19) oder es wird die Ansicht vertreten (20), daß auch beim Erhitzen bis auf 500°C die abgegebene Wassermenge lediglich aus dem adsorbierten Wasseranteil stamme. Dagegen geht aus anderen Untersuchungen hervor, daß bereits bei 100°C mit einer Kondensation von Silanolgruppen zu rechnen ist (21).

Erhitzte Kieselsäuregele besitzen die Fähigkeit, die beim Erhitzen abgegebene Wassermenge ganz oder teilweise wieder aufzunehmen. Diese Fähigkeit verringert sich mit der Höhe der Erhitzungstemperatur und der Dauer der Erhitzung. Dabei soll ein Teil der beim Erhitzen kondensierten Silanolgruppen zurückgebildet werden (22). Die Rückbildung unterbleibt, wenn das Gel auf Temperaturen über 400°C erhitzt wurde.

Wir haben mit Hilfe der oben geschilderten Methode den Verlauf der Wasserabgabe und der Silanolkondensation beim Erhitzen von Kieselsäuren sowie die Verhältnisse bei der Rehydratisierung untersucht. Zur Entwässerung wurden die Proben in einem Röhrenofen erhitzt, durch den ein langsamer, gleichmäßiger Luftstrom mit einem Wasserdampfpartialdruck von 10,5 Torr geleitet wurde. Zur Prüfung der Rehydratisierbarkeit wurden die Proben nach dem Erhitzen und Abkühlen so lange an Luft mit 60% relativer Feuchtigkeit stehen gelassen, bis Gewichtskonstanz erreicht worden war. Das war im allgemeinen nach 70 bis 120 Stunden der Fall.

Die beim Erhitzen von Vulkasil S erzielten Veränderungen im Gehalt an Wasser und Silanolgruppen sind in Abb. 4 dargestellt. Es ergibt sich, daß die Silanolgruppen bei 80°C nur langsam kondensieren, daß aber bereits bei 120°C die Kondensation meßbar voranschreitet. Mit steigender Temperatur nimmt die Kondensationsgeschwindigkeit schnell zu. Jedoch reicht eine Temperatur von etwa 300°C bei weitem nicht aus,

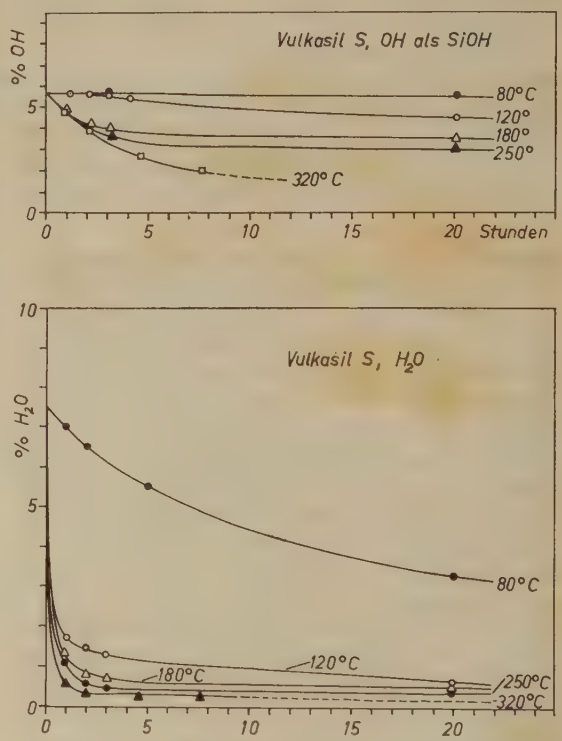
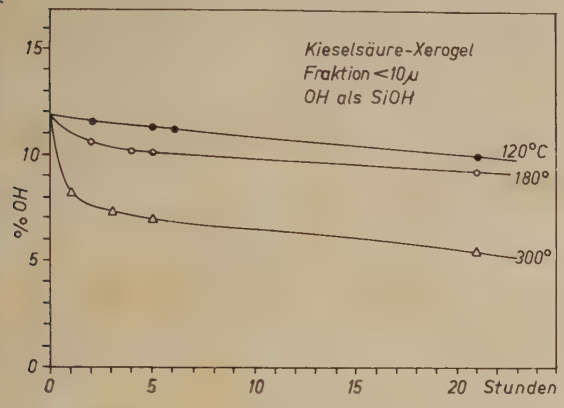


Abb. 4. Verhalten von Vulkasil S bei Dehydratisierung

um in 20 Stunden alle Silanolgruppen wegzukondensieren. Wie Abb. 6 lehrt, halten sich die letzten Silanolgruppen sehr hartnäckig auch bei weit höheren Temperaturen; eine vollständige Kondensation der Silanolgruppen ist in 20 Stunden erst bei ca. 1100°C zu erreichen. Der Gehalt an molekularem Wasser nimmt bis etwa 200°C kräftig ab. Die letzten Reste des Wassers sind ebenso wie diejenigen der Silanolgruppen schwer zu entfernen, und selbst bei 20stündigem Erhitzen auf ca. 300°C ist das Material noch nicht völlig wasserfrei. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem stückigen Xerogel, wie Abb. 5 zeigt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß entgegen den Angaben der Literatur die Temperaturbereiche, in denen das physikalisch gebundene Wasser ausgetrieben wird und in denen die Kondensation der Silanolgruppen erfolgt, nicht scharf voneinander geschieden sind; vielmehr laufen beide Vorgänge nebeneinander ab. Durch Trocknung bei 120°C werden bereits kleine Anteile der Silanolgruppen kondensiert, andererseits wird keineswegs alles adsorbierte Wasser ausgetrieben. Auch bei höheren Temperaturen,



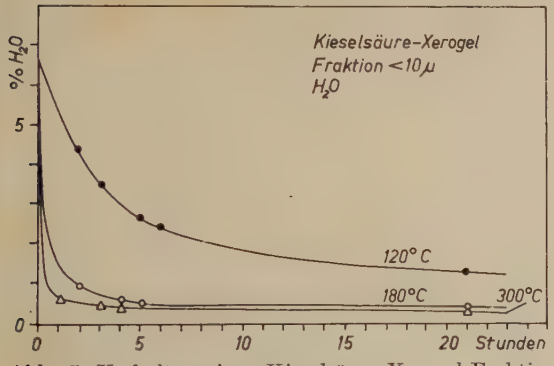


Abb. 5. Verhalten einer Kieselsäure-Xerogel-Fraktion bei Dehydratisierung

bis über 300°C, bleibt neben den Silanolgruppen noch ein kleiner Wassergehalt zurück, auch wenn die Erhitzungszeiten bis zu etwa 20 Stunden ausgedehnt werden. Das entspricht ganz den von *W. Stöber* (23) entwickelten Vorstellungen, nach denen ein Wassermolekül durch eine doppelte Wasserstoffbrücke zu zwei Hydroxylgruppen fest an die Oberfläche des Kieselsäuregeles gebunden werden kann.

In weiteren Versuchen wurde geprüft, inwieweit nach dem Erhitzen der Kieselsäurepräparate auf verschiedene Temperaturen durch Rehydratisierung auch Silanolgruppen zurückgebildet werden können. Abb. 6 zeigt

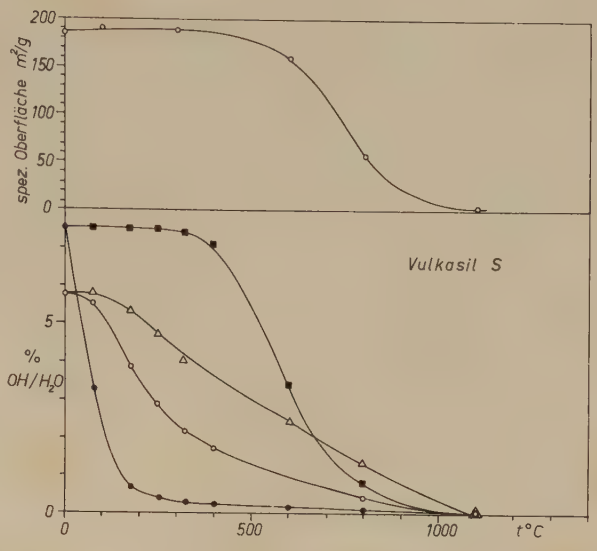


Abb. 6. Dehydratisierung und Rehydratisierung von Vulkasil S – ○ Gehalt an silanolischen OH-Gruppen nach 20stündigem Erhitzen bei t°C – ● Gehalt an adsorbiertem Wasser nach 20stündigem Erhitzen bei t°C – △ Gehalt an silanolischen OH-Gruppen, nach dem Erhitzen bei 60% relativer Luftfeuchtigkeit zurückgebildet. – ■ Gehalt an adsorbiertem Wasser, nach dem Erhitzen bei 60% relativer Luftfeuchtigkeit aufgenommen

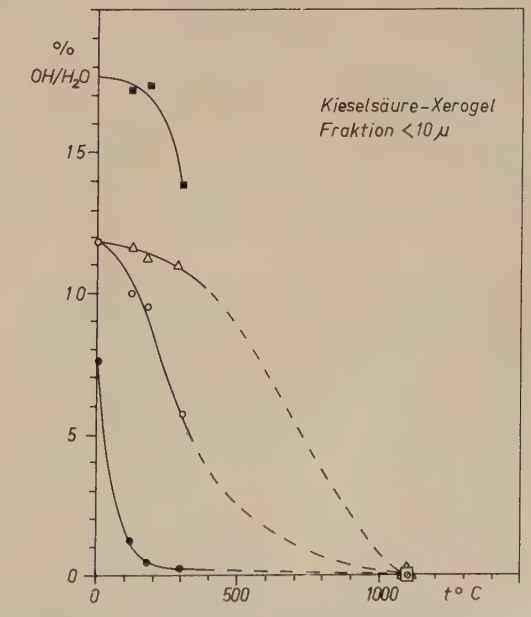


Abb. 7. Dehydratisierung und Rehydratisierung einer Kieselsäure-Xerogel-Fraktion

○ Gehalt an silanolischen OH-Gruppen nach 20stündigem Erhitzen bei t°C – ● Gehalt an adsorbiertem Wasser nach 20stündigem Erhitzen bei t°C – △ Gehalt an silanolischen OH-Gruppen, nach dem Erhitzen bei 60% relativer Luftfeuchtigkeit zurückgebildet – ■ Gehalt an adsorbiertem Wasser, nach dem Erhitzen bei 60% relativer Luftfeuchtigkeit aufgenommen

die Wasseraufnahme und die Rückbildung von Silanolgruppen an Vulkasil S, das verschieden stark entwässert worden war. Man sieht, daß nur nach dem Erhitzen auf etwa 100°C der ursprüngliche Silanolgruppengehalt wieder erreicht wird. Mit steigender Temperatur werden die Unterschiede zwischen den kondensierten und wieder rückgebildeten Mengen an Silanolgruppen immer größer, jedoch bleibt eine teilweise Reversibilität bis zu hohen Temperaturen erhalten, und eine scharfe Grenztemperatur, welche die Bereiche der Reversibilität und Irreversibilität voneinander scheidet, ist im Gegensatz zu Anschauungen von *J. G. Young* (19) nicht zu beobachten.

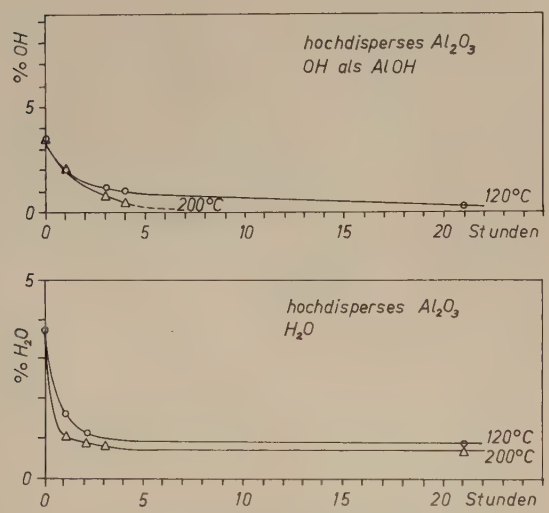
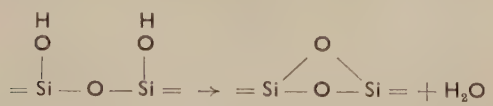


Abb. 8. Verhalten eines hochdispersen Tonerdepräparates bei Dehydratisierung

Die Fähigkeit, kondensierte Silanolgruppen bei Rehydratisierung wenigstens teilweise zurückzubilden, kann derart gedeutet werden, daß bei der Kondensation zweier benachbarter Silanolgruppen eine Sauerstoffbrücke aufgerichtet wird, die unter Spannung steht:



und daß die Tendenz der Siliciumatome, wieder tetraedrische Koordination zu bekommen, die Rückreaktion erleichtert (2,19).

Die Wiederaufnahmefähigkeit der erhitzten Kieselsäuren für Wasser wird entsprechend der Minderung des Kapillarvolumens bzw. der spezifischen Oberfläche, wie Abb. 6 zeigt, mit steigender Erhitzungstemperatur herabgesetzt. Im gleichen Sinne dürfte auch die Reduzierung des Gehaltes an Silanolgruppen wirken, da diese Adsorptionszentren für die Anlagerung von Wassermolekülen darstellen. Auffällig erscheint uns lediglich der Kurvenverlauf für die Rückbildung von Silanolgruppen und für die Wiederaufnahme molekularen Wassers nach dem Erhitzen auf über 700°C, die in zwei verschiedenen Versuchsreihen erhärtet wurde. Hier nimmt – im Gegensatz zu den Verhältnissen bei niedrigen Erhitzungstemperaturen – die Substanz bei der Rehydratisierung mehr Wasser in Form von Silanolgruppen als in molekularer Form auf.

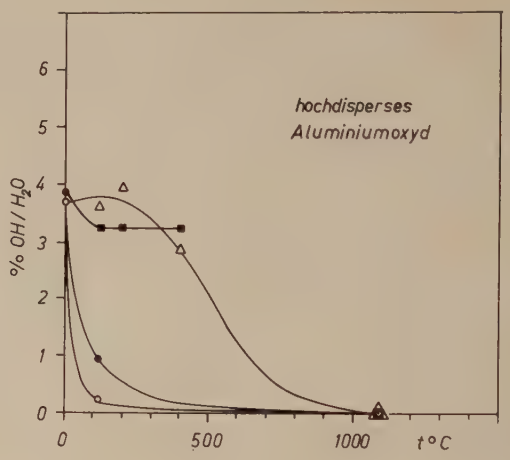


Abb. 9. Dehydratisierung und Rehydratisierung eines hochdispersen Tonerdepräparates
○ Gehalt an silanolischen OH-Gruppen nach 20stündigem Erhitzen bei t°C – ● Gehalt an adsorbiertem Wasser nach 20stündigem Erhitzen bei t°C – △ Gehalt an silanolischen OH-Gruppen, nach dem Erhitzen bei 60% relativer Luftfeuchtigkeit zurückgebildet – ■ Gehalt an adsorbiertem Wasser, nach dem Erhitzen bei 60% relativer Luftfeuchtigkeit aufgenommen

Das Bild, das sich bei der analogen Untersuchung der Rehydratisierung von Kieselsäure-Xerogel bietet, vermittelt Abb. 7. Zum Verhalten des molekularen Wassers in diesem Präparat ist zu vermerken, daß die Ausgangssubstanz ein durch Windsichtung partiell vorgetrocknetes Material war (s. oben), das erst bei der Rehydratisierung auf seine volle Wassersättigung kam. Bemerkenswert erscheint besonders die Fähigkeit dieses Geles, auch nach dem Erhitzen auf 300°C bei Rehydratisierung etwa 93% der ursprünglichen Silanolgruppen wieder zurückzubilden, womit es sich vom Vulkasil unterscheidet,

bei dem der entsprechende Wert etwa 70% beträgt. Die Fähigkeit zur Rückbildung der Silanolgruppen hängt also offensichtlich auch von der Struktur des Kieselsäuregeles ab.

Es erscheint mit Rücksicht auf solche Unterschiede bedenklich, schlechthin an „Kieselsäuregelen" verschiedener Herkunft ausgeführte Untersuchungen im Detail miteinander zu vergleichen. Auf die Notwendigkeit, gerade an so wenig definierten Systemen, wie es Kieselsäuregele sind, alle Untersuchungen, die miteinander in Beziehung gebracht werden sollen, an ein und derselben Substanz vorzunehmen, hat mit besonderem Nachdruck bereits *H. W. Kohlschütter* hingewiesen (21). Zur Bestimmung der Silanol- und Wassergehalte wird sich dabei die hier beschriebene Methode nach unserer Überzeugung als nützlich erweisen, zumal sie relativ schnell durchführbar ist.

Untersuchungen an hochdispersem Aluminiumoxyd

Mit Erfolg konnte die vorstehend beschriebene Arbeitsweise auch zur Bestimmung des Wasser- und OH-Gruppengehaltes in einem hochdispersen Aluminiumoxyd[8]) angewandt werden. Eine Titrationskurve für dieses Material wurde bereits in Abb. 2 gegeben.

Die Substanz enthält 3,6 %OH und 3,8% H_2O. Nach dem Erhitzen auf 120 und 200°C stellt man ebenso wie bei den Kieselsäuren eine Abnahme sowohl des Wasser-, als auch des OH-Gehaltes fest (Abb. 8). Im Gegensatz zu den Kieselsäuren ist aber hier bei genügend langem Erhitzen bereits bei 120°C eine vollständige Kondensation der OH-Gruppen zu erreichen. Bei 200°C ist schon innerhalb 5 Stunden der größte Teil der OH-Gruppen kondensiert.

Das erhitzte Aluminiumoxyd besitzt ebenfalls die Fähigkeit, beim Rehydratisieren wieder Hydroxylgruppen zurückzubilden (Abb. 9). Dabei wird der ursprüngliche Gehalt an OH-Gruppen nach Erhitzen auf 200°C vollständig, auf 400°C zu etwa 75% erreicht.

Zusammenfassung

Silanolgruppen und adsorptiv gebundenes bzw. kapillarkondensiertes Wasser in amorphen, hochkondensierten Kieselsäuren reagieren verschieden schnell mit *Karl-Fischer*-Reagenz. Diese Unterschiede lassen sich zur quantitativen Bestimmung auswerten. Sie kommen besonders deutlich zur Geltung, wenn man nach dem Direkt-(Dead-Stop-)Verfahren mit einem Überschuß an Jod arbeitet, der nicht mehr als 10^{-3} mg/ml Reaktionsgemisch oder $1‰$ der theoretisch zur Umsetzung erforderlichen Reagenzmenge beträgt. Auf diese Weise wird in rascher Reaktion der Wassergehalt titrimetrisch erfaßt, während die Silanolgruppen praktisch nicht in Reaktion treten. Die Genauigkeit der Wasserbestimmung dürfte bei mindestens ± 5% liegen. Der Gesamtgehalt an Wasser und Silanolgruppen wird durch Erhitzen auf 1100°C und Wägung des ausgetriebenen Wassers ermittelt. Der Silanolgruppengehalt ergibt sich aus der Differenz von Gesamtwasser und *Karl-Fischer*-Wasser.

Die nach dieser Methode bestimmten Silanolgehalte verschiedener amorpher, hochkondensierter Kieselsäuren bewegen sich zwischen etwa 2 und 12% und sind von ihrer Herstellungsweise abhängig. Das OH-reichste Präparat, ein Kieselsäure-Xerogel, enthält an jedem dritten Si-Atom eine OH-Gruppe und erweist sich damit als eine noch verhältnismäßig schwach kondensierte Kieselsäure. Die Flächenäquivalente der OH-Gruppen liegen in den bei niederen Temperaturen hergestellten Kieselsäuren z. T. weit unter 20 Å², dem wohl wahrscheinlichsten Wert für den Flächenbedarf einer OH-Gruppe; das bedeutet, daß die OH-Gruppen nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Inneren des Kieselsäurenetzwerkes gebunden sein müssen. Die bei hoher Temperatur durch Flammenhydrolyse gewonnenen Kieselsäuretypen (Aerosil) haben ein Flächenäquivalent zwischen rund 30 und 50 Å² je OH-Gruppe.

Werden die Kieselsäurepräparate durch Erhitzen dehydratisiert, so laufen entgegen bisher üblichen Vorstellungen nebeneinander die Kondensation der Silanolgruppen und die Abgabe des molekularen Wassers ab. Letztere ist eher beendet als die Silanolgruppenkondensation, für deren Vervollständigung bei Erhitzungsdauern von 20 Stunden bis über 1000°C erforderlich sein können. Es ist aber keinesfalls möglich, durch einfaches Vortrocknen bei 120°C zwischen molekularem Wasser und Silanolgruppen zu unterscheiden.

Durch Rehydratisierung werden die Silanolgruppen vollständig zurückgebildet, wenn die Kieselsäuren nicht über 100°C erhitzt worden waren. Nach Erhitzen auf höhere Temperaturen vermindert sich die Fähigkeit zur Rückbildung der Silanolgruppen. Die Wasseraufnahmefähigkeit bleibt nahezu unverändert, solange das Kapillarvolumen durch die Erhitzung nicht verringert worden ist.

Gleichartige Beobachtungen konnten an einem amorphen, hochdispersen Tonerdepräparat gemacht werden.

[8]) Hochdisperses Aluminiumoxyd der Degussa, Frankfurt a. M.

Schrifttum

1) *Schwarz, R.*, IUPAC-Colloquium Münster, 2. bis 6. 9. 1954 (Weinheim 1955); *R. Schwarz*, Z. anorg. allg. Chem. **276**, 33 (1954).

2) *Iler, R. K.*, The colloid chemistry of silica and silicates (Ithaca, N.Y., 1955).

3) *McDonald, R. S.*, Am. Soc. **79**, 850 (1957); Am. Soc. **62**, 1168 (1958).

4) *Glemser, O.* und *G. Rieck*, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 175 (1958).

5) *Stöber, W., G. Bauer* und *K. Thomas*, Ann. Chem. **604**, 106 (1957).

6) *de Boer, J. H.* und *J. M. Vleeskens*, Proc. Kon. Akad. Wetensch. **61**, 2 (1958).

7) *Ebert, K. H.*, Mh. Chem. **88**, 275 (1957).

8) *Shapiro, J.* und *H. G. Weiss*, J. phys. Chem. **57**, 219 (1953).

9) *Weiss, H. G., J. A. Knight* und *J. Shapiro*, Am. Soc. **81**, 1823 (1959).

10) *Kohlschütter, H. W., P. Best* und *G. Wirzing*, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 236 (1956).
11) *Kohlschütter, H. W.*, Angew. Chem. **70**, 511 (1958).
12) *Boehm, H. P.* und *M. Schneider*, Z. anorg. allg. Chem. **301**, 326 (1959).
13) *Damm, K.* und *W. Noll*, Kolloid-Z. **158**, 97 (1958).
14) *Gilman, H.* und *L. S. Miller*, Am. Soc. **73**, 2367 (1951).
15) *Peters, E. D.* und *I. L. Jungnickel*, Anal. Chem. **27**, 450 (1955).
16) *Kistler*-Verfahren; *S. S. Kistler*, J. phys. Chem. **36**, 52 (1932).
17) *Kämpf, G.* und *H. W. Kohlschütter*, Z. Elektrochem. **62**, 958 (1958).
18) *de Boer, J. H.*, Angew. Chem. **70**, 383 (1958).
19) *Young, G. J.*, J. Colloid Sci. **13**, 67 (1958).
20) *Gärtner, K.* und *R. Griessbach*, Kolloid-Z. **164**, 8 (1959).
21) *Kohlschütter, H. W., P. Best* und *G. Wirzing*, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 236 (1956).
22) *Zhdanov, S. P.*, Doklady Akad. Nauk. SSSR **68**, 99 (1949).
23) *Stöber, W.*, Kolloid-Z. **145**, 17 (1956).

Diskussion

H. Scholze (Würzburg): Die UR-Spektroskopie ergibt nach eigenen neuesten, noch unveröffentlichten Untersuchungen ebenfalls die Möglichkeit, zwischen H_2O und SiOH-Gruppen zu unterscheiden, wenn man die Kombinationsschwingungsbande aus Valenz- und Deformationsschwingung heranzieht. Beim H_2O (mit Def.-Schw. bei 6 μ) liegt diese Bande bei 1,95 μ, dagegen bei Si—OH-Gruppen (mit Def.-Schw. bei 10 μ) bei 2,2 μ. An Hand dieser Banden ist ganz allgemein zwischen H_2O-Molekülen und OH-Gruppen in Silikaten zu unterscheiden. Bei entsprechender Präparationsmöglichkeit ist auch eine quantitative Bestimmung möglich und wurde z. B. bei Opalen durchgeführt.

U. Hofmann (Darmstadt): Als Beispiel für die Zuverlässigkeit der Methode möchte ich darauf hinweisen, daß die direkte Bestimmung der Silanolgruppen an Aerosil durch *Stöber* und durch *Boehm*[1]) mit $SOCl_2$, $Ca(OH)_2$, Lithiumphenyl u. a. Werte gibt, die sehr schön bei den Werten von *Noll, Damm* und *Fauß* lagen obwohl diese die Menge der Silanolgruppen nur als Differenz zweier Werte (Gesamtwasser – *Karl Fischer*) bestimmten. Läßt sich durch längeres Einwirken des *K.-F.*-Reagenz auch die Menge der Silanolgruppen „direkt" bestimmen?

[1]) *H. P. Boehm*, Z. anorg. Chem. (im Druck).

K. Damm (Leverkusen): Im Gegensatz zu den Silanolen gelang es bei den hochdispersen Kieselsäuren nicht, den Gehalt an OH-Gruppen zusammen mit dem Wassergehalt nach dem Rücktitrationsverfahren zu bestimmen. Die letzten Reste an OH-Gruppen reagieren sehr träge. Es ergeben sich Titrationszeiten von einigen Stunden. Dabei wird der Blindverbrauch an *Karl-Fischer*-Reagenz schon so hoch, daß quantitative Aussagen nicht mehr möglich sind.

W. Albrecht (Düren): Wir haben ähnliche Kurven über abgegebenes und aufgenommenes Wasser im System SiO_2—H_2O wie der Vortragende gefunden, indem wir das Ausgangsmaterial bestimmter Dichte bei bestimmten Temperaturen erhitzten und anschließend bis zum Gleichgewicht bei definierten Wasserdampfdrucken wieder bewässerten, wobei der Grad der Wiederbewässerung nicht nur abhängig ist von der Temperatur, bei der das Ausgangsmaterial entwässert wurde, sondern auch von dem Partialdruck des Wasserdampfes. Auch ist der Grad der Entwässerung nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Zeit abhängig. Das bedeutet doch wohl, daß diese Kurven sichere Aussagen nur über die energetischen Zustände im System SiO_2—H_2O gestatten. Sollte nicht auch bei der Titration mit KF-Reagenz grundsätzlich dieselbe Überlegung in Anwendung kommen?

Schlußwort *W. Noll* (Leverkusen):

Das hier behandelte Problem ist alt und seit Beginn des Jahrhunderts verschiedentlich immer wieder bearbeitet worden (*Willstätter* und *Kraut, Biltz, Thiessen, Schwarz, Stöber, Kohlschütter*). Eine analytische befriedigende Lösung konnte jedoch nicht gefunden werden. Wir sind in Anbetracht der Schwierigkeit der Problemstellung froh, eine nicht zu schwierige Methode gefunden zu haben, die zwar vielleicht nicht den höchsten analytischen Ansprüchen genügt, aber mit der veranschlagten Genauigkeit von $\pm 5\%$ doch relativ rasch eine Vorstellung von den OH- und H_2O-Gehalten in den untersuchten Substanzen zu gewinnen gestattet.

From the Royal Institute of Technology, Stockholm (Sweden)

Some Preliminary Investigations by Means of Gas Adsorption on Sintered Porous Membranes for the Separation of the Uranium Isotopes by Gaseous Diffusion

By G. B. Lindström and M. Mårtensson

With 7 figures

(Received February 18, 1960)

The separation of the uranium isotopes can be performed in several ways. The most important method ist the gaseous diffusion process. The necessary separation is obtained by means of a membrane. A good membrane should have a low pore radius ($\sim$ 100 Å) and a high permeability. Since the permeability is inversely proportional to the thickness of the membrane, it is desirable to make it as thin as possible. This demand, however, conflicts with the desire for a satisfactory strength. We have succeeded, by means of a special procedure, in preparing very thin sintered membranes which have a quite satisfactory strength. This has been done by reinforcing the membranes with a wire gauze (1).

The preparation of the membranes is quite simple (fig. 1). In the reaction vessel, shown schematically, one or several pairs of aluminium electrodes [1] are fitted flexibly

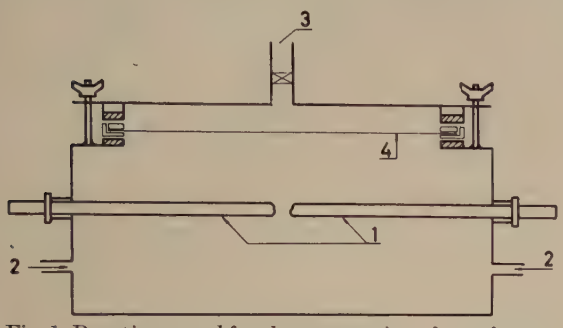


Fig. 1. Reaction vessel for the preparation of membranes

in insulating bushings. An electric arc is allowed to pass between the electrodes. Due to sputtering in the arc, a powder is formed which under certain conditions is of a suitable size for preparing membranes for gaseous diffusion. The sputtering is performed in a stream of nitrogen which flows from the bottom inlets [2] to the top outlet [3]. The powder, which is produced in the arc, will be swept up by the gas and adhere to a wire gauze [4] which is fixed at the top of the vessel. In this way, it is possible to get a very uniform distribution of the powder on the wire gauze and the membrane will therefore be very homogeneous. When sufficient powder has collected on the gauze, the powder layer must be compacted (e. g. by rolling) and then sintered.

The powder obtained was dark grey and consisted of approximately spherical particles. Most of them had a diameter of the order of 1000 Å which is about the optimum size (fig. 2).

The properties of the membranes can be varied within great limits by changing the manufacturing conditions. Usually, they were prepared in the following way. A nickel gauze with a wire diameter of 35 μ and a mesh width of 50 μ was used. The electrode diameter was 8 mm and the current 7–10 amp D.C. The quantity of powder, which was necessary to get a good membrane, was about 5–10 mg/cm^2 and the compacting pressure 3000 kp/cm^2. The membranes were sintered in a hydrogen atmosphere at 600° C for about 20 min.

The membranes produced had excellent strength properties. They possessed a metallic luster and looked more like a plate of a malleable metal than a highly porous material. The final thickness was 60–80 μ including the wire gauze. Up till the present, we have prepared membranes with a geometric area of 2 × 2 dm but there would probably be little difficulty in increasing the area considerably with the same technique.

Fig. 2. Electromicrograph of the powder. Magnification: 30000×

The permeability of the membranes was measured using air and was 0.5–2 cm/sec at 1 atm pressure and pressure difference. The separation efficiency was 60–90% (at a fore-pressure of 1 atm and zero back-pressure). The porosity was 30–45% and the surface area 10–25 m^2/g.

The most important properties of membranes are the permeability and the separation efficiency. The permeability can be measured by a simple technique. The separation efficiency of the membrane for the uranium isotopes cannot be measured directly in a simple way. The separation of a non-isotopic gas mixture with a reasonably high molecule weight difference, however, can easily be measured. We have used a $N_2 - CO_2$ mixture. The separation efficiency is defined as the ratio of the observed change in concentration of the light component to the maximum concentration change which would occur if the passage through the membrane were completely of the ideal *Knudsen* type of flow. From the efficiency measured, a reasonable estimate of the mean pore radius can be obtained from the theoretical results given by *Kynch* (2) and *Present* and *de Bethune* (3). This method for studying the characteristics of the membrane is a very rapid one but the theories for the method are strictly valid only for isotopic mixtures and for membranes which have a uniform pore size distribution. It is therefore desirable to check the results by means of independent methods. For this purpose, we have adopted the classical adsorption methods.

Many different sorts of information can be obtained from adsorption studies. The main purpose is to get information concerning the pore structure: viz. the mean pore radius, the pore size distribution, the porosity and the surface area. From the experimental data, it is possible to perform a theoretical calculation of the permeability and, in addition, to obtain a check on the pore radius determined by the separation efficiency measurement. Further, the influence on the pore structure of the manufacturing conditions can be studied. Finally, the resistance towards UF_6, which is of paramount importance for the suitability of the membrane, can be studied.

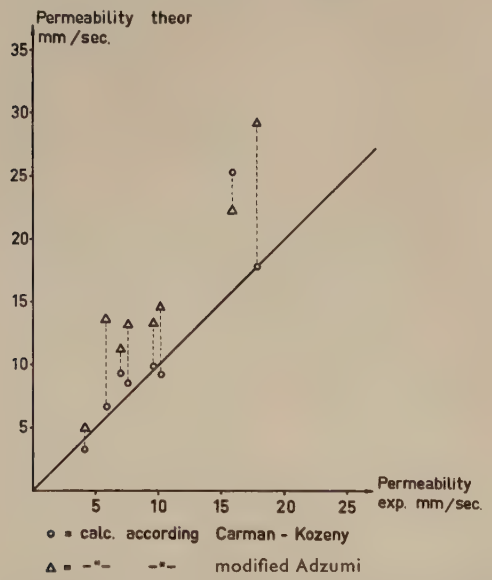


Fig. 3. Some calculated values for the permeability (p) as a function of the experimental values with the line p. exp. = p. calc. drawn

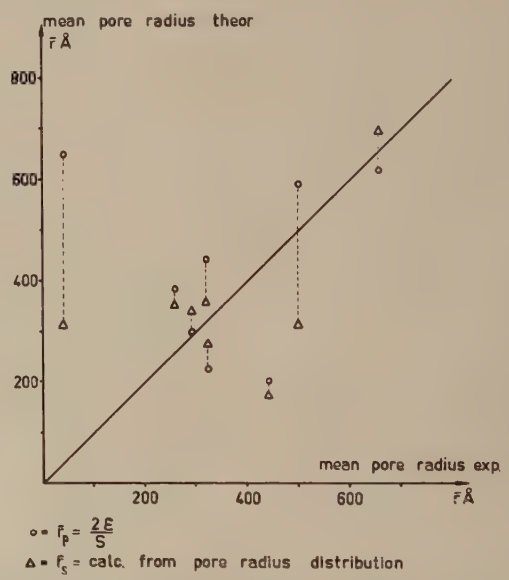


Fig. 4. Some calculated values for mean pore radius as a function of the experimentally determined values *(Present–de Bethune)*. The line drawn is r calc = r exp.

For the adsorption measurements, a *McBain* balance with a capacity of 1000 mg and a maximum extension of 400 mm was used. The readings, made by means af a cathetometer, were accurate to $\sim \pm 2\,\mu$. Thus, the sensitivity was $\sim 5\,\mu g$. For the determination of the pore structure, n-butane at 0° C was employed.

Theoretical calculation of permeability and separation efficiency

The principles of the calculations are as follows: From the adsorption isotherm, the

pore radius distribution curve is readily obtained. We then make an assumption which is, however, open to critizism and will be discussed later, viz. it is assumed that all the pores are cylindrical tubes perpendicular to the surface of the membrane. From the pore radius distribution curve, it is thus possible to calculate the number of pores within a certain pore radius range. The permeability is then calculated for each pore radius range and multiplied by the number of pores in each range. By summing, we obtain the total permeability. Multiplying the individual permeabilities by the separation efficiencies according to *Present–deBethune* and averaging over all pore radii, we thus find the mean separation efficiency which is to be compared with the value determined experimentally.

Permeability

When gases flow through tubes where the mean free path $\lambda \ll r$ the radius of the tube, the flow is viscous and the law of *Poiseuille* may be used to describe it. When $\lambda \gg r$, we have molecular flow and the *Knudsen* equation may be used. When gases flow through porous media where r and λ are of the same order of magnitude, there is a composite flow of both the viscous and molecular types. *Adzumi* (4) adopted a model pore space with parallel, uniform, circular capillaries of length L perpendicular to the surface. Assuming n capillaries of radius r per unit area of cross section, the permeability will be

$$u_1 = \frac{\Delta p}{p_1 L}\left(\frac{\pi \bar{p}\, n\, r^4}{8\,\eta} + \frac{2}{3}\pi\,\delta_1\,\bar{v}\,n\,r^3\right). \qquad [1]$$

Adzumi's model, despite its roughness, is the basis for our calculations though we have refined the model in certain aspects. In his original treatment, *Adzumi* did not take account of the fact that there is a distribution of capillary radii in the media, viz. he only used a single mean pore radius. We shall divide the pore radius distribution curve into small parts Δr and calculate the number n_i of pores with the radius r_i per unit area of cross section. We then use the *Adzumi* equation to calculate the permeabilities of these pores. This procedure is repeated for each part and, by the separate permeabilities, we obtain the total permeability:

$$u_1 = \sum u_i = \sum \frac{\Delta p}{p_1 L}\left(\frac{\pi \bar{p}\, n_i r_i^4}{8\,\eta} + \frac{2}{3}\pi\,\delta_1\,\bar{v}\,n_i r_i^3\right). \qquad [2]$$

For camparison we have also calculated the permeability according to the *Carman-Kozeny* (5) modification of *Adzumi*'s equation. Instead of a mean radius r, they introduce the concept of the mean hydraulic radius, defined as follows:

$$m = \frac{\varepsilon}{S} \qquad [3]$$

where ε is the porosity and S the specific surface. For a circular tube, $m = r/2$. They also introduce two new constants and the equation then becomes

$$u_1 = \frac{\Delta p}{p_1 L}\left(\frac{m^2\,\bar{p}}{k_0\,\eta} + \frac{4\,\delta_1\,\varepsilon\,m\,\bar{v}}{3\,k_1}\right) \qquad [4]$$

where $k_0 \approx 2$, and $\delta_1/k_1 \approx 0.4$.

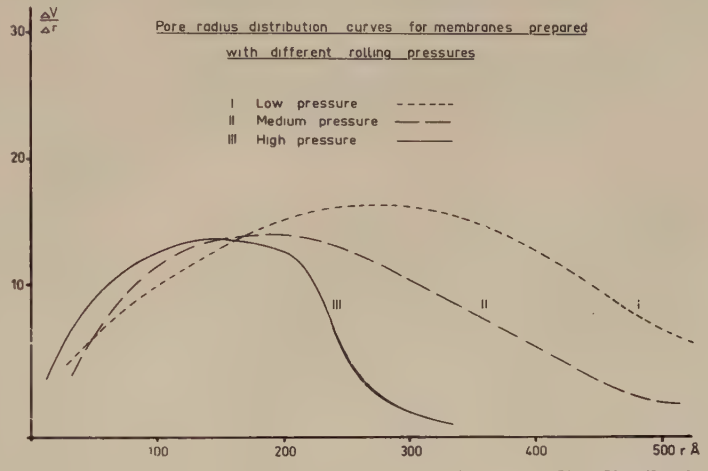


Fig. 5. The influence of the sintering times on the pore radius distribution

In fig. 3, the permeabilities obtained by using eqs. [2] and [4] have been plotted against the experimentally determined permeabilities. It can be seen that, in general, the values according to [2] are somewhat higher than those calculated according to *Carman-Kozeny*. This is probably partly due to the uncertainty in the constant in the *Adzumi* equation.

Separation efficiency

The separation efficiency is defined as the ratio between the actual separation and the maximum separation obtainable. *Present–de Bethune* and *Kynch* have calculated theoretically the separation efficiency as a function of the pore radius for a circular tube. It has been stated that if the shapes of the pores are not circular, one can use instead the hydraulic radius as a good approxima-

tion (6). It is also thought that the pore radius distribution curves are merely hydraulic pore radius distribution curves (7). The procedure is now quite simple. We divide the

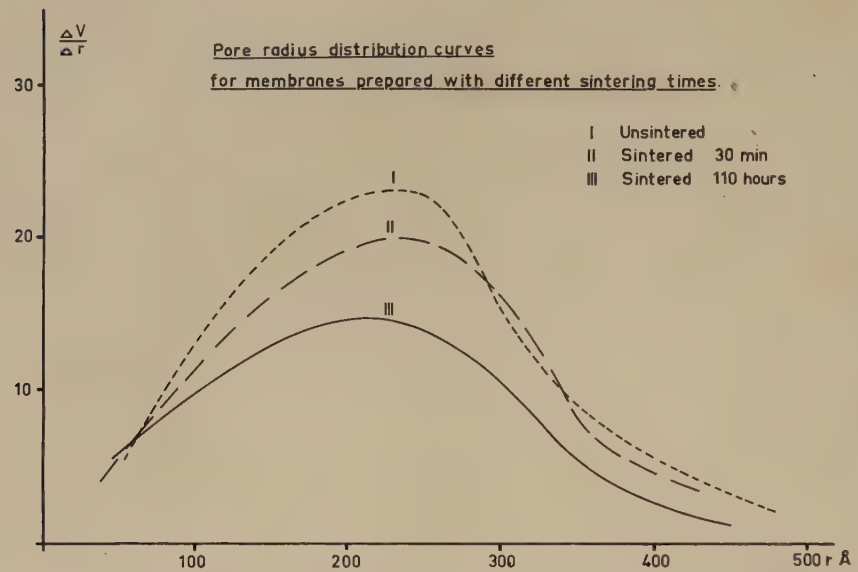


Fig. 6. The influence of the rolling pressure on the pore radius distribution

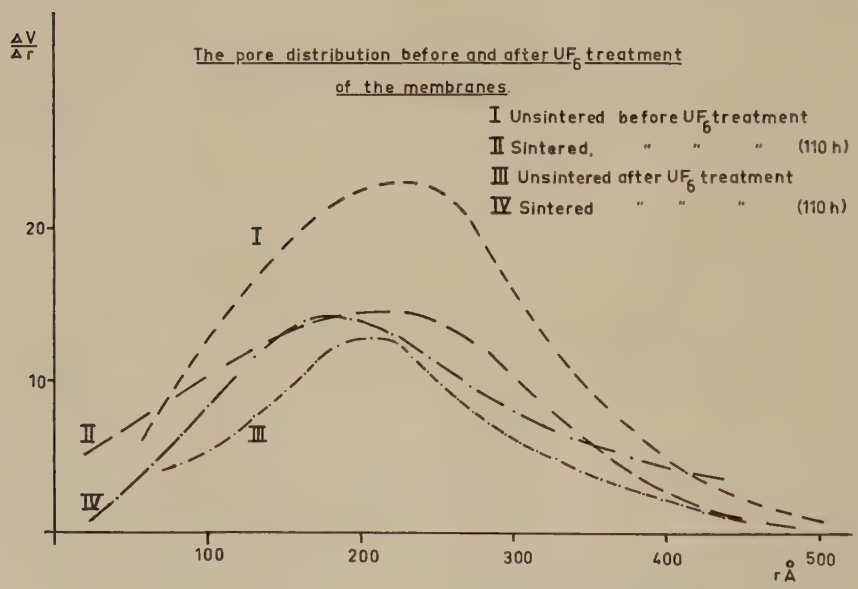


Fig. 7. The influence of uranium hexafluoride on the pore radius distribution

pore radius distribution curve as before into small segments Δr_i and calculate the permeability for each segment. We also calculate the separation efficiencies for each segment and multiply by the permeability and thus obtain

$$\bar{\eta} \cdot u_1 = \sum \eta_i \cdot u_{1,i} \,. \qquad [5]$$

After having calculated the total permeability, the mean separation efficiency $\bar{\eta}$ can be obtained. From this mean separation efficiency, the mean separation pore radius $\bar{r}_s$ can be calculated.

A mean pore radius can also be calculated from the porosity and the specific area by means of the formula

$$\bar{r}_p = \frac{2\,\varepsilon}{S} \,. \qquad [6]$$

The mean separation pore radius $\bar{r}_s$ and the mean pore radius $\bar{r}_p$ have been plotted against the experimentally determined mean separation pore radius (fig. 4). From the plot we can see that the points are very much spread. This is probably due to the existence of pinholes small macroscopic pores of the size $\sim 1\,\mu$ which can disturb the result.

Discussion

Both of these calculations are based on a particular model for the porous medium, viz. that the pores are (a) uniform circular tubes (b) perpendicular to the surface. This is obviously a very rough approximation. Firstly, the pores are formed by the cavities between the spherical particles and thus probably approximately triangular if we assume that most of the spheres are close packed. This means that the pores are uniform i. e. all of them are triangular and that we get a distribution curve for approximately triangular tubes. In our equation this will introduce a shape factor, which will be the same for all pores. Secondly, it has been assumed that the tubes are perpendicular to the surface. This is not the case. In fact, the length of the pores L_e is not identical to the thickness L of the membrane – the ratio L_e/L may, however, be regarded as a con-

stant. From the above, it follows that the calculation of the permeability in the *Knudsen* region from the pore radius distribution curve will give essentially a correct form for the relation between the pore radius distribution and the permeability apart from the influence of the ratio factor and shape factor and of the uncertainty in the factor δ_1 in the *Adzumi* equation. When calculating the mean separation pore radius, these factors will cancel out provided that they are independent of the pore size.

Influence of various factors on the properties of membranes

Rolling pressure

The rolling pressure has a great influence on the properties of the membranes. Low rolling pressure gives membranes with a high permeability and a low separation efficiency. High pressure gives lower permeability but higher separation efficiency. In order to find out how the pore radius distribution changes with the pressure, three membranes were rolled at three different pressures. Apart from the rolling pressure, they were all made in the same way. The resulting pore radius distribution curves are shown in fig. 5. It is seen that, at low rolling pressures, a comparatively broad pore radius distribution is obtained (0–700 Å). As the pressure is increased, the large pores disappear but the proportion of small pores with radii < 200 Å remains essentially unchanged.

Sintering

After rolling, the membranes are sintered in order to increase their strength. We have sintered samples of membrane for 30 min and for 110 h at 600° C in a hydrogen atmosphere. The corresponding pore radius distributions are seen in fig. 6 together with the distribution for a sample which had not been sintered at all. It is seen that the distribution is essentially unchanged after sintering for 30 min. Long sintering markedly reduces the total number of pores but the form of the distribution curve remains unchanged.

Corrosion

Since the membranes are intended for the enrichment of Uranium 235 by the gaseous diffusion process they must be able to resist the attack of uranium hexafluoride. The action of uranium hexafluoride is a composite one. Firstly, it acts as a fluorinating agent and, secondly, a blocking of the pores occurs due to the decomposition products. A few corrosion studies have been performed on the membranes. A membrane which had not been sintered at all and a membrane which has been sintered for 110 h were both treated with uranium hexafluoride. It is seen that long sintering makes the membrane more resistent to UF_6 (fig. 7).

Acknowledgement

The authors wish to express their appreciation to Professor *Ole Lamm* who initiated this work and under whose direction it was performed. The work was financially supported by the Swedish Atomic Committee and AB Atomenergi. We also wish to thank Mr. *S. Johansson* for skilful practical assistance.

Summary

An introductory investigation of the pore structure of a new type of porous membrane, manufactured by a new method, has been performed. The membranes are suitable for the separation of the uranium isotopes by gaseous diffusion. They are made of aluminium-aluminium nitride powder, obtained by sputtering in an electrical arc. The powder is deposited on a wire gauze, rolled and sintered. By gas adsorption measurements, the pore radius distribution, the porosity, and the surface area have been determined. An attempt has also been made to calculate theoretically the permeability and the separation efficiency from the pore radius distribution curve. The influence of the sintering and the rolling pressure has been studied and corrosion studies of the membranes with UF_6 have been performed.

Zusammenfassung

Eine vorläufige Untersuchung der Porenstruktur einer neuen Art poröser, durch ein neues Verfahren hergestellter Membranen wurde vorgenommen. Die Membranen sind geeignet zum Trennen der Uranisotope durch Gas-Diffusion. Sie bestehen aus Aluminium-Aluminiumnitridpulver und werden durch Zerstäuben in einem elektrischen Bogen erzeugt. Das Pulver setzt sich auf einem Drahtgeflecht ab und wird gewalzt und gesintert. Durch Gasadsorptionsmessungen wurden die Verteilung der Porenradien, die Porosität und die Oberfläche bestimmt. Ein Versuch wurde auch unternommen, theoretisch die Durchlässigkeit und die Trenn-Wirksamkeit aus der Porenradiusverteilungskurve zu errechnen. Der Einfluß des Sinterns und des Walzdruckes wurde untersucht und Betrachtungen über Korrosion von Membranen mit UF_6 angestellt.

References

1) *Mårtensson, M.* et al., U.N. Peaceful Uses of Atomic Energy. Proc. Sec. Int. Conf. **4**, 395 (Geneva 1958).

2) *Kynch, G. J.*, BDDA 67, BDDA 70.

3) *Present, R. D.* and *A. J. de Bethune*, Phys. Rev. **75**, 1050–7 (1949).

4) *Adzumi, H.*, Bull. Chem. Soc. Japan **12**, 304 (1937).

5) *Carman, P. C.*, Flow of gases through porous media, p. 70 (London 1956).

6) *Massignon, D.*, Proc. Int. Symp. Isotope Sep. p. 529 (Amsterdam 1957).
7) *Carman, P. C.*, l. c. 5).

Diskussion

H. Erbring (Köln): Können wir etwa Näheres erfahren über die nähere Zusammensetzung der verwendeten Membranen?

Schlußwort *M. Mårtensson* (Stockholm):

Das Pulver ist ein Gemisch von reinem Aluminium und Aluminiumnitrid. Das Gehalt an Aluminiumnitrid beträgt gewöhnlich ungefähr 30% und nimmt wahrscheinlich mit abnehmender Korngröße zu. Wir glauben, daß die Körner aus einem Kern von Aluminium bestehen, welcher mit einer Schicht von Aluminiumnitrid bedeckt ist.

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Titangesellschaft mbH., Leverkusen 1

Beitrag zur sedimentationsanalytischen Korngrößenbestimmung im Äquivalentdurchmesserbereich von 0,1 bis 10 μ

Von Heinz Becker, Heinz Rechmann und Peter Tillmann

Mit 6 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 20. Oktober 1959)

1. Einleitung

Vor etwa sechs Jahren bemühten sich die Verfasser um eine serienmäßig einfach durchführbare Kornverteilungsanalyse von Titandioxyd-Pigmenten, deren Teilchengröße in einem Äquivalentdurchmesserbereich von 0,1 bis höchstens 10 μ liegt. Die Arbeiten haben zur Konstruktion einer automatischen Sedimentationswaage geführt, von der sich mehrere Modelle schon einige Jahre im Dauerbetrieb bewährt haben. Da der wesentliche Inhalt der Konstruktion inzwischen patentrechtlich geschützt ist, kann das Verfahren nunmehr veröffentlicht werden.

2. Bisher bekannte sedimentationsanalytische Korngrößenbestimmungsverfahren

Ein kugelförmiges Teilchen vom Durchmesser d und der Dichte γ_1 sinkt nach dem 1845 von *Stokes* aufgestellten Gesetz in einer Flüssigkeit der Dichte γ_2 und der Zähigkeit η unter dem Einfluß der Erdbeschleunigung g mit der konstanten Geschwindigkeit

$$v = \frac{1}{18} \cdot \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\eta} \cdot g \cdot d^2$$

zu Boden. Bezeichnet man mit h den Fallweg und mit t die Fallzeit und setzt den Quotienten aus diesen beiden Größen statt der Sinkgeschwindigkeit ein, so ergibt sich

$$t = \frac{18 \cdot \eta}{g\,(\gamma_1 - \gamma_2)} \cdot \frac{h}{d^2} .$$

Für eine in Suspension vorliegende einheitliche Substanz gilt bei konstanter Temperatur einfach

$$t = \text{const} \cdot \frac{h}{d^2} .$$

Auf dieser Gesetzmäßigkeit beruhen praktisch alle sedimentationsanalytischen Korngrößenbestimmungsverfahren. Dabei ergibt sich aber die Schwierigkeit, daß die Feststoffteilchen häufig keine Kugelgestalt aufweisen. An die Stelle des nun nicht mehr definierten Durchmessers tritt dann der „Äquivalentdurchmesser". Dieser stellt den Durchmesser einer Kugel gleicher Dichte dar, die gerade so groß ist, daß sie mit derselben Geschwindigkeit zu Boden sinken würde wie das tatsächlich vorliegende regellos geformte Feststoffteilchen.

Die Gültigkeit des Gesetzes von *Stokes* ist bekanntlich noch durch einige Faktoren eingeengt (3), so dürfen vor allem die fallenden Teilchen einander nicht beeinflussen, sie müssen groß sein im Vergleich zu den Molekülen der Trägerflüssigkeit (1) und klein im Vergleich zum Durchmesser des Sedimentationszylinders (2). Während die beiden letzten Bedingungen relativ leicht erfüllbar sind, ist eine gegenseitige Beeinflussung der Teilchen nicht völlig auszuschließen; sie wird aber vernachlässigbar gering, wenn man mit der Feststoffkonzentration der Suspension nicht über 1% hinausgeht.

Das bekannteste sedimentationsanalytische Kornanalysenverfahren geht auf *Andreasen* (9, 13) zurück, der hierfür einen Pipettenapparat ausdachte, der noch verschiedentlich abgeändert wurde, aber nur zur Analyse von Körnungen eingesetzt werden kann, deren Teilchen wenigstens einige μ groß sind. Der Nachteil der Anordnung besteht darin, daß für jeden gewünschten Punkt der Verteilungskurve eine neue Analyse erforderlich ist, und daß die Zahl der meßbaren Punkte außerdem recht begrenzt ist.

Diese Nachteile vermeiden die Sedimentationswaagen, bei denen die Wägung der aussedimentierten Substanzmenge an die Stelle der Konzentrationsanalyse tritt. Diese Wägung kann durchgeführt werden, ohne in das System der ablaufenden Sedimentation einzugreifen. Durch Schaffung einer Ein-

richtung, die die sedimentierten Gewichtsmengen in Abhängigkeit von der Zeit registriert, läßt sich eine solche Waage automatisieren. Das erste Modell dieser Art stammt von *Odén* (3, 4); hier hing eine austarierte Waagschale in der Suspension. Wurde das Gleichgewicht durch das Absinken der Feststoffpartikelchen um einen bestimmten Betrag gestört, so rollte eine Kugel auf die gegenüberliegende Schale, und das Gleichgewicht wurde so wieder hergestellt.

Die Automatisierung wurde von *H. W. Johnson* (5) erheblich verbessert, und nach vielen weiteren Änderungsvorschlägen (6, 8, 10, 11, 12, 15) brachte die Firma Sartorius eine Sedimentationswaage auf den Markt, wie sie Anfang dieses Jahres von *D. Bachmann* (17) beschrieben wurde. Leider haften diesen Konstruktionen noch gewisse Mängel an (7), die die zuverlässige Erfassung von Teilchen unterhalb von ungefähr 2 μ Äquivalentdurchmesser nicht gestatten.

3. Neue automatische Sedimentationswaage nach Becker und Rechmann

3.1 Allgemeine Beschreibung der Sedimentationseinrichtung

Unsere neue automatische Sedimentationswaage (14) besteht im wesentlichen aus einer umgebauten Torsionswaage, einem Diagrammschreiber, einem Schaltteil und einem Präzisionsthermostaten käuflicher Bauert.

An dem rechten Waagebalken der Torsionswaage hängt an einem dünnen steifen Draht ein Tauchkörper, der in die zu analysierende Suspension eintaucht. An den linken Waagebalken können kleine Gegengewichte gehängt werden. Hier befindet sich außerdem eine Metallfahne, die sich mit dem Balken auf und nieder bewegt und dabei einen Lichtweg sperrt oder frei gibt. Dieser Lichtstrahl geht von einer kleinen Glühbirne aus, die am Fuß der Waage angeordnet ist, über ein einfaches Linsen- und Spiegelsystem zu einer Fotozelle. Zu Beginn einer Analyse bringt man die Waage ins Gleichgewicht und schaltet dann die Automatik ein. Sobald das Gleichgewicht durch die beginnende Sedimentation gestört wird, schaltet die Fotozelle einen Schrittmotor ein, der die Torsionswaage um 0,5 mg verstellt. Gleichzeitig bewegt sich auf dem angeschalteten Diagrammschreiber eine Feder um eine bestimmte Strecke – nämlich 0,5 mm – senkrecht zur Vorschubrichtung des Papiers. Durch die Nachstellung der Torsionswaage wird das Gleichgewicht zunächst wieder hergestellt, doch durch die fortschreitende Sedimentation bald wieder gestört. Sofort beginnt der beschriebene Nachstell- und Registriervorgang von neuem. Die Waage selbst kann maximal 1000 Schritte machen, das Diagrammpapier ist allerdings nur 20 cm breit, so daß 400 Schritte ohne Rückstellung registriert werden können, Es ist aber für spezielle Fälle die Möglichkeit gegeben, ohne Eingriff in den Ablauf der Sedimentation die Feder von der Ausgangslage aus erneut starten zu lassen.

Die Analyse kann jederzeit abgebrochen werden, wenn die Verteilung unterhalb einer vorgegebenen Korngröße nicht mehr interessiert; sie ist zu Ende, wenn alle Feststoffteilchen im Sedimentationszylinder zu Boden gesunken sind.

3.2 Der Diagrammschreiber

Nach dem Gesetz von *Stokes* ist die Sedimentationszeit umgekehrt proportinal dem Quadrat des Äquivalentdurchmessers; hieraus folgt, daß bei jeder Suspension, die nicht isodispers ist, die Gewichtsmenge der durch einen waagerechten Querschnitt durchtretenden Teilchen in jeder nachfolgenden Zeiteinheit nur gleich oder kleiner sein kann als in der vorausgegangenen, mit anderen Worten: Die Nachstellung der Waage um 0,5 mg wird nach immer längeren Zeitabständen erforderlich, damit wird die aufgezeichnete Stufenkurve immer flacher. Da aber die Auswertung sowohl einer extrem steilen als auch sehr flachen Kurve schwierig ist und zu ungenauen Ergebnissen führt, wurde der Papiervorschub auf elektrischem bzw. mechanischem Wege mit einer besonderen Automatik ausgerüstet, die in der Lage ist, die Vorschubgeschwindigkeit des Schreiberstreifens mehrere Male um einen bestimmten Faktor zu verringern, z. B. also auf den fünften Teil herunter zu setzen (16). Diese Änderung der Vorschubgeschwindigkeit wird vom sedimentierenden Gut selbst in dem Augenblick ausgelöst, in dem die Neigung der aufgezeichneten Stufenkurve einen vorgegebenen Wert unterschreitet. Abgesehen davon, daß die Geschwindigkeitsänderung an dem scharfen Knick des aufgezeichneten Diagramms sofort erkannt werden kann, sind noch eine Reihe Zählwerke angebracht, die die Anzahl Stufen (Nachstellungen des Gleichgewichtes um je 0,5 mg) bei jeder Vorschubgeschwindigkeit des Diagrammpapiers zählen. Sie werden nach beendeter Analyse von Hand wieder auf Null gestellt. Auf diese Weise wird eine recht einfache und besonders genaue Auswertung der Diagramme möglich.

3.3 Auswertung eines Diagramms

Schon bei *Odén* (3) findet man die mathematische Grundlage für die Auswertung einer kumulativen Sedimentationskurve. Hier soll deshalb nur die praktische Durchführung einer solchen Auswertung angegeben werden, besonders auch im Hinblick auf die Varianten, die daher rühren, daß sich die Vorschubgeschwindigkeit während der Registrierung mehrmals vermindert. In die Stufenkurve (Abb. 1) trägt man zunächst am Fußpunkt die Ordinate ein, die hier mit Startlinie I bezeichnet ist. Für die Abszisse kann aus der Vorschubgeschwindigkeit die Zeit bestimmt werden, die seit Beginn der Sedimentation verflossen ist, und damit nach dem Gesetz

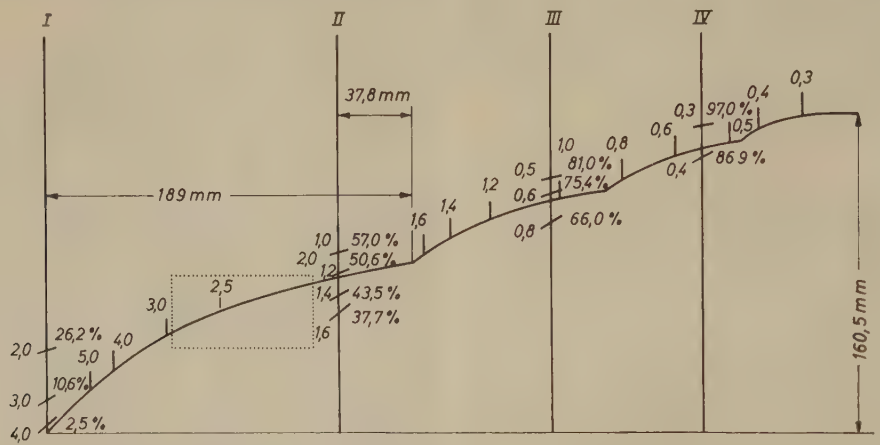


Abb. 1. Kumulative Sedimentationskurve mit begonnener Auswertung

von *Stokes* der Äquivalentdurchmesser derjenigen Teilchen, die gerade in dieser Zeit die volle Sedimentationsstrecke zurückgelegt haben müßten. Diese Rechnung kann bei Serienbestimmungen ganz eingespart werden, wenn man in einmalig gefertigte Maßstäbe an Stelle der Längenwerte die zugehörigen Äquivalentdurchmesserwerte eingraviert. Selbstverständlich gelten solche Skalenstäbe nur für Substanzen gleicher Dichte in vorgegebenen Medien.

Am vorliegenden Beispiel eines Zirkonerz-Pulvers, das in Terapin suspendiert war, soll diese Rechnung kurz gezeigt werden:

Es ist

$$\begin{aligned} \gamma\ \text{Erz} &= 4{,}47\ g \cdot \text{cm}^{-3} \\ \gamma\ \text{Terapin} &= 0{,}76\ g \cdot \text{cm}^{-3} \\ \eta^{25^\circ}_{\text{Terapin}} &= 0{,}0082\ \text{P} \\ h &= 2{,}5\ \text{cm} \\ g &= 981\ \text{cm} \cdot \text{sec}^{-2} \end{aligned}$$

Mit diesen Werten ergibt sich aus dem Gesetz von *Stokes*:

$$t\,[\text{sec}] = 0{,}0001014 \cdot \frac{1}{d^2\,[\text{cm}]}\ .$$

Statt d in cm auszudrücken, ist es bequemer, als Maßeinheit μ zu wählen und t statt in sec in Std. zu messen. Hiermit ergibt sich

$$t\,[\text{Std.}] = 2{,}816 \cdot \frac{1}{d^2\,[\mu]}\ .$$

Die Vorschubgeschwindigkeit des Schreibers beträgt im Anfang 200 mm/Std.; bezeichnet man in dem Diagramm die Abszisse mit x (gemessen in mm), so erhält man die Beziehung:

$$x = 563{,}2\ \frac{1}{d^2\,[\mu]}\ .$$

Hieraus wird folgende Tabelle ausgerechnet:

$d\,[\mu]$	x [mm]
5	22,5
4	35,2
3	62,6
2	141

die sich im Bedarfsfall natürlich durch beliebig viele Zwischenwerte vervollständigen läßt.

Die Abszissenwerte der Tabelle werden nun an der kumulativen Sedimentationskurve markiert und sofort mit dem Wert von d beschriftet. An den markierten Stellen legt man ein Lineal an die benachbarten Fußpunkte der Stufen an und bestimmt den Schnitt mit der Ordinate, den man auch mit dem zugehörigen d-Wert kennzeichnet. Dieses Verfahren entspricht dem Anlegen einer Tangente an eine stetige Kurve, ist aber genauer durchführbar als die Tangentenkonstruktion. Da wegen der erforderlichen Verkleinerung in Abb. 1 die Stufen nicht mehr erkennbar sind, bringt Abb. 2 einen unverkleinerten Ausschnitt aus derselben kumulativen Sedi-

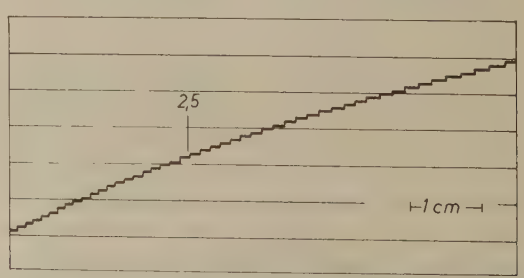


Abb. 2. Ausschnitt aus der kumulativen Sedimentationskurve der Abb. 2

mentationskurve auf dem Millimeternetz des Diagrammpapieres, der die einzelnen Stufen deutlich erkennen läßt.

Jedes Diagramm verläuft bei beendeter Sedimentation parallel zur Abszisse. Der Abstand dieser Parallelen von der x-Achse entspricht 100%iger Sedimentation und beträgt im vorliegenden Diagramm 160,5 mm. Hätte man die Sedimentation vorzeitig abgebrochen, z. B. weil in einem speziellen Fall nur die Kornverteilung bis zu einem bestimmten d-Wert abwärts interessiert, so könnte dieser Wert nicht aus dem Diagramm entnommen werden, sondern müßte aus der Konzentration der Suspension ausgerechnet werden, wozu man außerdem die Dichten γ_1 und γ_2 sowie die Abmessungen des Sedimentationsraumes benötigt. Diese Berechnung aus der Konzentrationsanalyse wurde zur Kontrolle häufig auch bei nicht abgebrochenen Sedimentationen ausgeführt und deckte sich regelmäßig mit dem aus dem Diagramm abgelesenen Wert.

Die Umrechnung der nach dem zuvor beschriebenen Verfahren gewonnenen Ordinatenabschnitte in Prozent der Diagramm-Endhöhe stellt den Rückstandswert zu dem beigeordneten Äquivalentdurchmesser dar.

In der Abb. 1 gehört z. B. zu $d = 3\ \mu$ ein Ordinatenabschnitt von 17,0 mm, entsprechend 10,6% der Diagrammgesamthöhe. Denkt man sich die untersuchte Substanz in idealer Weise durch ein Sieb mit der lichten Maschenweite $3\ \mu$ durchgesiebt – was praktisch nicht durchgeführt werden kann –, so würden 10,6% der Einwaage auf dem Sieb zurückbleiben, sie sind also größer als $3\ \mu$.

Nachdem das Diagrammpapier 189 mm vorgelaufen war, schaltete die Automatik die Geschwindigkeit auf den fünften Teil herunter. Wäre dies nicht geschehen, so hätte die Bestimmung weiterer Ordinaten-Abschnitte an Genauigkeit verloren. Für den Folgeteil der Stufenkurve wird eine neue Ordinate ermittelt, die so liegen muß, als ob der zweite Teil der Stufenkurve im Anfang der Sedimentation bei ihr begonnen hätte. Man braucht also lediglich den Abstand des Knickpunktes, der den Beginn der geringeren Papiervorschubgeschwindigkeit kennzeichnet, von der I. Startlinie durch 5 zu teilen und in diesem Abstand von dem besagten Knickpunkt die Startlinie II einzutragen. Selbstverständlich muß bei Berechnung von x für die d-Werte in die Formel nach *Stokes* auch der fünfte Teil der Vorschubgeschwindigkeit eingesetzt werden. Es versteht sich, daß in analoger Weise jede weitere Startlinie und die Relation zwischen d und % Rückstand bestimmt werden kann. Auf diese Weise bekommt man eine fast beliebig dichte Zuordnung von Rückstandswerten R zu Äquivalentdurchmessern d.

3.4 Der Sedimentationszylinder

Nach dem Vorbild von *S. Odén* (3) wurde anfangs in die zu messende Suspension eine Waagschale eingehängt, die mit einem kleinen Rand versehen war. Mit einer solchen Schale, allerdings starr zentral mit einem dünnen Draht befestigt, ist auch die von *D. Bachmann* (17) beschriebene, im Handel erhältliche Waage ausgerüstet. Schon *Coutts* und *Crowther* (7) fanden, daß auf einer solchen Waagschale weniger Partikelchen erfaßt werden, als der Konzentration der Suspension und den geometrischen Gegebenheiten des Sedimentationsraumes entsprechen. Die Menge dieses „Verlustes" ist abhängig von der Korngröße des Untersuchungsgutes und wächst mit abnehmender Teilchengröße stark an. Bei TiO_2-Pigmenten betrug die Differenz aus Rechnung und Wägung rund 40%. Die mit einer solchen Anordnung erhaltenen Resultate sind also sehr fragwürdig, da offenbar ein Teil der fallenden Teilchen trotz des angesetzten Randes seitlich ausweicht und bei der Wägung nicht erfaßt wird. Um diesem Übelstand abzuhelfen, versahen *Jacobsen* und *Sullivan* (11) ihre Waagschale mit einem Rand, der bis dicht unter die Flüssigkeitsoberfläche reichte.

D. h. sie setzten einen oben offenen Becher statt der Schale ein. So wurden Teilchenverluste sicher ausgeschlossen, aber ein neuer Nachteil erwuchs: Das Gewicht des Bechers war größer als das der Schale, und somit entstand für die Waage eine Belastung, die nur den Einsatz von mittelempfindlichen Waagen gestattete. Wie im nächsten Abschnitt diskutiert wird, muß zur Erfassung besonders kleiner Teilchen jedoch auf höchste Waagenempfindlichkeit Wert gelegt werden. Es ergab sich eine sehr einfache Lösung: Statt eines offenen Bechers wird ein allseitig geschlossener hohler Tauchkörper verwandt. Das Gewicht dieses Zylinders kann durch Öffnen einer Bodenschraube und Einfüllen einer Flüssigkeit der zu messenden Suspension so angepaßt werden, daß es nur Bruchteile eines Gramms größer ist als der Auftrieb, den der Tauchkörper in der Suspension erleidet. Auf diese Weise wird die Vorbelastung für die Waage außerordentlich klein.

Arbeitet man mit nur wenigen Trägerflüssigkeiten, so empfiehlt sich die Verwendung verschiedener Tauchkörper, die im Gewicht den Dichten der Suspensionsflüssigkeit angepaßt sind. Zum Beschweren eines im Gewicht veränderlichen Tauchzylinders nimmt man am besten eine Substanz, die bei Zimmertemperatur fest ist und beim Erwärmen schmilzt, z. B. Stearin. Nach dem Einfüllen der erforderlichen Menge und Wiederverschließen des Körpers erwärmt man diesen in heißem Wasser, bis der Inhalt geschmolzen ist, und läßt ihn dann so erkalten, daß das Stearin eine gleichmäßig dicke Schicht auf dem Zylinderboden bildet. Auf diese Weise erreicht man, daß der Tauchkörper nach dem Einbringen in die Sedimentationszelle stets genau senkrecht hängt.

Der Auftrieb eines Tauchkörpers hängt außer von seinem Gewicht, das selbstverständlich während eines Versuches konstant bleibt, auch von seinem Volumen ab, das temperaturabhängig ist. Um Fehler auszuschalten, muß man deshalb den Tauchkörper vor Beginn der automatischen Analyse auf die Temperatur der Suspension bringen, was am einfachsten durch Einhängen in die temperierte Suspension geschieht.

Der Einsatz eines Tauchzylinders an Stelle einer Waagschale bringt noch den hin und wieder ebenfalls erwünschten Vorteil, daß man nur sehr wenig Substanz zur Analyse benötigt. In der beschriebenen Anordnung genügen 45 ml einer etwa 0,8%igen Suspension, also 360 mg Substanz.

3.5 Fallweg und Zeitbedarf

Nach dem Gesetz von *Stokes* sind Fallweg und Fallzeit einander proportional; je geringer der Fallweg ist, desto geringer ist also auch der Zeitbedarf. Da die erforderliche Fallzeit andererseits mit abnehmendem Äquivalentdurchmesser ansteigt, und zwar in quadratischer Funktion, ist ein möglichst geringer Fallweg erstrebenswert. Während die älteren in der Literatur beschriebenen Vorrichtungen sich durchweg eines Fallweges von 20 cm bedienen, genügen in der hier beschriebenen Apparatur 2,5 cm, da eine hochempfindliche

Waage Verwendung findet. Die für eine Analyse erforderliche Zeit vermindert sich so auf den achten Teil. Sie ist nichtsdestoweniger immer noch so groß, daß die Sedimentationen nicht dauernd unter Aufsicht ablaufen können, sie beträgt nämlich für eine Analyse, bei der die Dichte und Zähigkeitswerte des im Abschnitt 3.3 durchgerechneten Beispiels Gültigkeit haben, für den Fall der Beendigung bei

1 μ knapp 3 Std.,
0,5 μ etwas mehr als 11 Std.,
0,1 μ ungefähr 282 Std.

Will man sehr kleine Teilchen erfassen, so wählt man am besten eine Trägerflüssigkeit aus, deren Dichte und Zähigkeit klein sind, will man Kornhaufwerke mit größeren Teilchen erfassen, so muß man darauf achten, daß der Dichteunterschied zwischen fallender Substanz und Trägerflüssigkeit nicht zu groß und die Zähigkeit nicht zu gering ist, denn zu kurze Sedimentationszeiten sind unzweckmäßig, da bei dem Ansetzen einer Sedimentationswaage die ersten Minuten kaum ausgewertet werden können. Meist überlagert sich vom Aufrühren der Suspension her der beginnenden Sedimentation eine verebbende Strömungsbewegung.

4. Messungen

4.1 Charakterisierung des Suspensionen

Die besprochene Anordnung mißt in Form einer kumulativen Sedimentationskurve die Teilchenverteilung an einer vorgegebenen Suspension. Die gefundenen Teilchengrößen bzw. deren Verteilung entspricht damit noch nicht zwangsläufig der Kornverteilung der trockenen Substanz. Das ist vielmehr nur dann der Fall, wenn diese Substanz in der Suspension in ihre Einzelteilchen aufgeteilt ist. In allen anderen Fällen wird lediglich die in der speziellen Suspension vorliegende Agglomeratverteilung ermittelt. Es kann

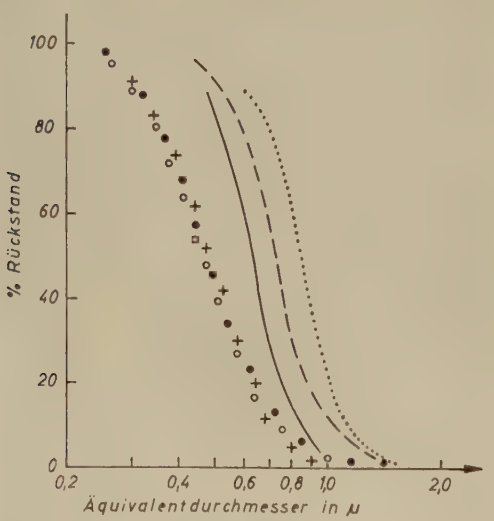


Abb. 3. Einfluß der Feststoffkonzentration auf die Teilchengröße

	Feststoffkonzentration	Trägerflüssigkeit	Dispergierhilfsmittel
+ + + +	0,4 g/Ltr.	Terapin	Dutchoil Z 2
● ● ● ●	0,8 g/Ltr.	Terapin	Dutchoil Z 2
○ ○ ○ ○	1,6 g/Ltr.	Terapin	Dutchoil Z 2
· · · · · · · ·	0,4 g/Ltr.	Benzol	Emulgator O
— — — —	0,8 g/Ltr.	Benzol	Emulgator O
———	1,6 g/Ltr.	Benzol	Emulgator O

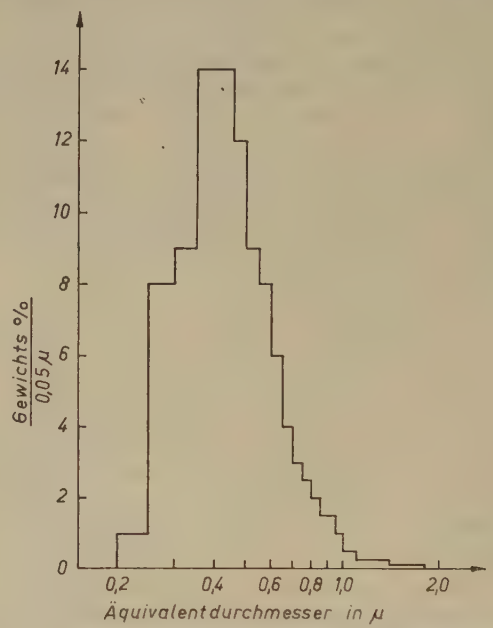


Abb. 4. Häufigkeitsverteilungskurve von KRONOS RN 56

vorkommen, daß sich solche Agglomerate erst nach einiger Zeit bilden oder auch, daß vorhandene Agglomerate anwachsen; dies beobachtet man sehr häufig kurze Zeit nach Beendigung eines Rührvorganges. Ein Teilchenwachstum während der Registrierung macht sich augenfällig bemerkbar.

Nach den Ausführungen unter 3.2 ist jede Folgestufe gleich oder länger als die vorhergehende, die kumulative Sedimentationskurve wird also immer flacher (wenn man von den Knickpunkten bei der Geschwindigkeitsänderung des Diagrammpapiers absieht). Wachsen aber die Teilchen während der Sedimentation, so fällt in einer späteren Zeiteinheit eine höhere Gewichtsmenge Teilchen durch einen horizontal am Tauchkörperboden gelegten Querschnitt als zuvor, und die Kurve weist nun einen Wendepunkt auf. Solche kumulativen Sedimentationskurven mit Wendepunkt können nicht ausgewertet werden, sie legen aber Zeugnis davon ab, daß die Teilchen während der Messung größer geworden sind.

Wenn also die Kornverteilung einer Substanz und nicht nur die Agglomeratverteilung einer vorliegenden Suspension bestimmt werden soll, so ist zunächst dafür Sorge zu tragen, daß diese Substanz in eine Suspension über-

führt wird, in der eine Aufteilung in die Einzelteilchen vorliegt. Hierfür gibt es kein Standardrezept. Wohl kann man prüfen, ob eine solche vollständige Aufteilung erreicht ist. In der Regel ist nämlich die Größe einer Agglomeration von der Feststoffkonzentration abhängig. Bestimmt man also die Rückstandskennlinie derselben Substanz, selbstverständlich unter Zusatz desselben Dispergierhilfsmittels und in derselben Trägerflüssigkeit, aber bei wachsenden Feststoffkonzentrationen, und erhält aus den verschiedenen kumulativen Sedimentationskurven bei der Auswertung dieselbe Rückstandskennlinie, so hat vollständige Aufteilung vorgelegen. Abb. 3 zeigt dies am Beispiel des

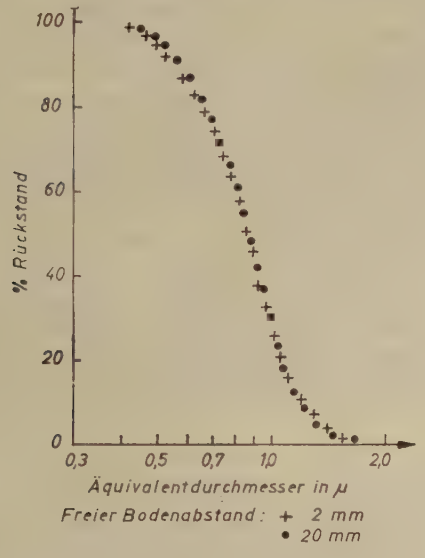


Abb. 5. Unabhängigkeit der Meßergebnisse vom Abstand des Tauchzylinders vom Gefäßboden

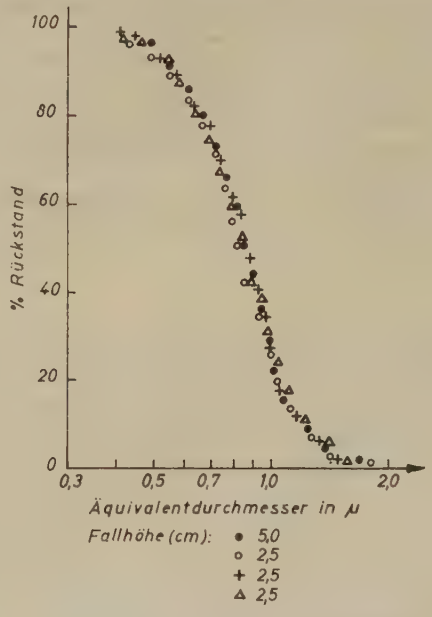


Abb. 6. Reproduzierbarkeit und Unabhängigkeit vom Sedimentationsweg

TiO_2-Rutil-Pigments KRONOS RN 56, das einmal mit Standöl der Viskosität *Z* 2 (*Gardener*-Skala) als Dispergierhilfsmittel in Terapin suspendiert wurde und einmal mit Emulgator O in Benzol eingetragen worden ist.

Während in Terapin bei Verdopplung und Vervierfachung der Feststoffkonzentration praktisch identische Rückstandskennlinien erhalten werden, sind diese in Benzol deutlich voneinander verschieden. Im letztgenannten Fall liegen folglich unterschiedlich große Agglomerate vor, während in Terapin eine Aufteilung in die Einzelteilchen erreicht wird.

4.2 *Darstellung*

Bei der unter 3.3 angeführten Auswertung der kumulativen Sedimentationskurve fallen die Ergebnisse zunächst in Form einer Wertetabelle an. Bei dem Vergleich verschiedener Kornverteilungen ist eine graphische Darstellung jedoch anschaulicher. Es hat sich gezeigt, daß gerade bei Titandioxyd-Pigmenten dem Feinbereich gegenüber der gröberen Seite besonderes Interesse zukommt. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, bei der Zeichnung der Rückstandskennlinien die Abszisse mit den Äquivalentdurchmessern logarithmisch zu teilen, während die Ordinate mit den Rückstandswerten linear geteilt wird. Selbstverständlich kann aus einer solchen Rückstandskennlinie durch graphische Differentiation – praktisch also Differenzbildung über vorgewählte gleiche Abszissenschritte – leicht die Häufigkeitsverteilungskurve der vorliegenden Substanz erhalten werden. Die Praxis hat nur erwiesen, daß eine Rückstandskennlinie meist mehr aussagt als eine Verteilungskurve; das gilt ganz besonders, wenn es darum geht, Zerkleinerungsvorgänge zu verfolgen oder einander sehr ähnliche Produkte miteinander zu vergleichen. Der Vollständigkeit halber ist die in der Terapin-Suspension gewonnene Rückstandskennlinie der Abb. 3 von KRONOS RN 56 in Form einer Häufigkeitsverteilungskurve in Abb. 4 wiedergegeben.

4.3 Reproduzierbarkeit

Bei den älteren Modellen von Sedimentationswaagen leidet die Reproduzierbarkeit

der Ergebnisse unter der Tatsache, daß der Abstand der in die Suspension eintauchenden Waagschale vom Boden des Gefäßes einen Einfluß auf die kumulative Sedimentationskurve hat. Brauchbare Resultate wurden nur erhalten, wenn die Schale möglichst dicht über dem Boden hing, jedoch wiederum nicht so dicht, daß ihre Bewegungsfreiheit durch Sediment gestört wurde. Eine solche Beeinflussung der Ergebnisse liegt bei der hier beschriebenen Waage infolge der Verwendung eines geschlossenen Tauchzylinders nicht vor. Abb. 5 zeigt, daß aus einer vorgegebenen Suspension dieselben Rückstandskennlinien gewonnen werden, gleichgültig, ob der Abstand des Tauchzylinderbodens vom Boden des Sedimentationsgefäßes 2 oder 20 mm beträgt.

Läßt man von der automatischen Apparatur die Aufzeichnung der kumulativen Sedimentationskurve wiederholen und vergleicht die nach der Auswertung resultierenden Rückstandskennlinien, so liegen diese dicht beieinander, wie Abb. 6 zeigt. In diesem Versuch wurde dreimal mit einem Sedimentationsweg von 2,5 cm und ein weiteres Mal mit 5,0 cm gearbeitet.

4.4 Richtigkeit

Bisher gelang es nicht, eine Modellsuspension für den Größenbereich von z. B. 0,2 bis 1 μ herzustellen, infolgedessen kann auch die Genauigkeit der Meßergebnisse nicht mathematisch exakt festgelegt werden. Während im Bereich über 1 μ an der Richtigkeit von Analysenergebnissen mit einer Sedimentationswaage keine Zweifel bestehen, hätte es möglich sein können, daß die zwar gut reproduzierbaren Rückstandskennlinien für den Bereich unter etwa 1 μ nicht mehr richtig sind. Es sollte deshalb soweit wie möglich die Richtigkeit auch in diesem Bereich durch eine ganz andersartige Methode zur Bestimmung der Kornverteilung belegt werden:

Es wurde eine wäßrige Pigmentsuspension hergestellt, der als Dispergierhilfsmittel Avolan ON zugegeben war. Diese Suspension wurde durch wiederholte Fraktionierung in vier Korngrößenklassen aufgeteilt und jede Klasse ausgewogen. (Einzelheiten über das Fraktionierungsverfahren werden in Kürze veröffentlicht.) Bei dem Vergleich der Auswaagen mit der Agglomeratverteilungskurve derselben Suspension ergaben sich die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte. Die gute Übereinstimmung bestätigt die Richtigkeit der mit der automatischen Sedimentationswaage im feinen Bereich erhaltenen Ergennisse.

Tabelle 1

Vergleich ausgewogener Mengen bestimmter Korngrößenklassen mit den aus der Rückstandskennlinie abgelesenen Mengen

Korngrößenklasse in μ	Bei der Fraktionierung ausgewogene Menge in %	Aus der mit der automatischen Sedimentationswaage erhaltenen Rückstandskennlinie abgelesene Menge in %
$>$ 1,00	13	12
1,00 — 0,75	20	21
0,75 — 0,50	40	44
$<$ 0,50	27	23

Zusammenfassung

Es wird eine automatische Sedimentationswaage beschrieben, bei der ein geschlossener Zylinder in die zu analysierende Suspension eintaucht. Sie ist mit einem Diagrammschreiber versehen, der eine kumulative Sedimentationskurve in Form einer Stufenkurve aufzeichnet. Die Vorschubgeschwindigkeit des Diagrammstreifens wird vom sedimentierenden Gut selbst während des Absitzens mehrfach so verringert, daß eine einfache graphische Auswertung mit großer Genauigkeit möglich ist. Die Apparatur gestattet die Durchführung von Kornverteilungsanalysen in einem Bereich von 0,1 bis 10 μ.

Da der geschlossene Tauchzylinder gewichtsmäßig der zu untersuchenden Suspension so angepaßt wird, daß er praktisch keine Vorbelastung für die Waage darstellt, kann ein hochempfindlicher Waagentyp Verwendung finden. Es genügt deshalb die Beobachtung einer Sedimentation über kurze Fallwege, wodurch man im Vergleich zu bisher bekannten Sedimentationsapparaten mit wesentlich geringerer Sedimentationszeit auskommt.

Schrifttum

1) *Cunningham, E.*, Proc. Roy. Soc. London A **83**, 357 (1910).
2) *Arnold, H. D.*, Philos. Mag. **6**, 22, 759 (1911).
3) *Odén, S.*, Kolloid-Z. **18**, 33 (1916).
4) *Odén, S.*, Kolloid-Z. **26**, 100 (1920).
5) *Johnson, H. W.*, Soil Sci. **16**, 363 (1923).
6) *Coutts, J. R. H., E. M. Crowther, Keen* u. *S. Odén*, Proc. Royal Soc. (A) **106**, 33 (1924).
7) *Coutts, J. R. H.* u. *E. M. Crowther*, Trans. Faraday Soc. **21**, 374 (1925).
8) *Calbeck, J. H.* u. *H. R. Harner*, Ind. and Engng. Chem. **19**, 58 (1927).
9) *Andreasen, A. H. M.*, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **11**, 5, 249 (1930).
10) *Obenshain, N.* u. *W. M. Welton*, U.S. Patent 2397038, 19. März 1946.
11) *Jacobsen, A. E.* u. *W. F. Sullivan*, Ind. Engng. Chem. **19**, 855 (1947).
12) *Bostock, W.*, Journ. of Scientific Instruments **29**, 209 (1952).
13) *Andreasen, A. H. M.*, Chimie & Industrie **70**, 863 (1953).
14) *Becker, H.* u. *H. Rechmann*, D.P. 1013903, 16. März 1955.
15) *Rabatin, J. G.* u. *R. H. Gale*, Analytical Chemistry **28**, 1314 (1956).
16) *Becker, H.* u. *H. Rechmann*, D. P. 1063835, 16. Januar 1958.
17) *Bachmann, D.*, Dechema Monographien Bd. 31 (Weinheim 1959).

Diskussion

H. J. O. Breitner (Hamburg): Zur Verbilligung der Apparatur wird vorgeschlagen, den Lichtzeiger zum direkten Beschreiben eines rotierenden Photopapiers (wie es maßhaltig durch Metalleinlage z. B. von der Agfa geliefert wird) zu benutzen.

(Teil des Lichtzeigers kann zum laufenden Verfolgen des Sedimentationsvorganges sichtbar bleiben.)

M. Schönamsgruber (Köln): Kann die Waage auch bei kleinen Differenzen von $\gamma_1 - \gamma_2$ etwa $< 0{,}5$ noch mit Vorteil benützt werden?

R. Köhler (Düsseldorf): Bei vielen technisch interessanten Substanzen besteht eine sehr starke Abweichung von der Kugelgestalt. Läßt sich der von Ihnen verwendete „Äquivalent-Teilchen-Radius", selbstverständlich unter Beachtung der Tatsache, daß es sich dabei nur um eine Kenngröße ohne physikalische Bedeutung handelt, in diesen Fällen benutzen oder bestehen hier prinzipielle Bedenken?

Schlußwort *H. Rechmann* (Opladen):

1. Der in der Apparatur benutzte Lichtstrahl steuert über eine Photozelle den Schrittmotor, der die Torsionsfeder der Waage nachdreht. Diese Steuerung ist zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts unumgänglich notwendig. Einen Teil dieses Strahls auf Photopapier aufzufangen, kann keinen Vorteil bringen, da das entstehende Diagramm erst in eine kumulative Sedimentationskurve umgezeichnet werden müßte, was erhebliche Zeichenarbeit erfordern und die Genauigkeit sehr verringern würde. Diese Nachteile wiegen schwerer als eine nur geringfügige Verbilligung der Apparatur.

2. Je geringer die Dichtedifferenz ist, desto länger dauert jede Sedimentation. Bei z. B. $\gamma_1 - \gamma_2 = 0{,}4$ benötigt ein Teilchen mit einem Äquivalentdurchmesser von 1 μ für das Durchfallen von 2,5 cm in Wasser von 25°C ca. 28 Stunden. Die Waage kann dennoch mit Vorteil benutzt werden, da andere Einrichtungen längere Fallwege und damit noch mehr Zeit erfordern.

3. Nein, es bestehen keine grundsätzlichen Bedenken.

Aus der Forschungsabteilung der Molykote, Produkt.-Ges. m. b. H., München

Kolloidkundliche Probleme bei der Sedimentationsanalyse von Pulvern in Flüssigkeiten*)

I. Grenzen und Erweiterungen des Stokesschen Einzelkugelgesetzes im Bereich viskositätsbestimmter Umströmung)**

*Von Joh. Ludw. v. Eichborn****)

Mit 6 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 27. Januar 1960)

1. Vorbemerkung über Grenzen des *Stokes*schen Einzelkugel-Gesetzes im „*Stokes*schen Bereich" viskositätsbestimmter Partikelumströmung

10. Allgemeines

Die Sedimentationsanalyse von Pulvern bedient sich einer Vielfalt von Meßmethoden zur Ermittlung der Fallgeschwindigkeit der Pulverpartikel oder der zeitlichen Änderung meßbarer Kenngrößen einer Suspension des Pulvers (wie z. B. der Konzentration, aus Wägung; der mittleren Dichte, aus Eintauchtiefe eines Schwimmkörpers; des sedimentierten Gewichtes; der Lichtextinktion u. a.), welche mit den effektiven Fallgeschwindigkeiten der unterschiedlich rasch sedimentierenden „Fraktionen" in einfach erkennbaren Zusammenhängen stehen. Kann man einheitliche Dichte der Pulverpartikel annehmen, so bedeutet diese „Fraktionierung nach Fallgeschwindigkeiten" eine Fraktionierung nach Partikelform und -größe. Meist wird auch im Mittel einheitliche Form in allen Größenklassen angenommen, so daß die Analyse mit Berücksichtigung dieser Form und ihres Einflusses auf die Fallgeschwindigkeit auf eine „Körnungsanalyse" nach der konventionell festzulegenden „Partikelgröße" [Äquivalentkugeldurchmesser, Plättchendurchmesser oder Achsenlänge äquivalenter Scheiben bzw. Stäbe[1])] hinausläuft. So viel-

*) Ungekürzter Vortrag auf der Kolloidtagung, Bad Oeynhausen 1959. Meinem einstigen Lehrer (in Breslau), Prof. Dr. *R. Suhrmann*-Hannover, zum 65. Geburtstag gewidmet. – Ein Teil des Vortrages soll als getrennte Abhandlung „Zum *Stokes*schen Gesetz für nichtkugelförmige Körper" getrennt veröffentlicht werden.

**) Teil II soll sich speziell mit Folgerungen der Wasserbindung an Tonmineralen für dispersoidanalytische Fragestellungen an tonhaltigem Material und Problemen von bodenkundlichen Sedimentationsanalysen befassen und ebenfalls getrennt veröffentlicht werden.

***) Derzeit in besonderem Auftrag der Forschungsabteilung der Molykote, Produkt.-Ges. m. b. H., München, tätig. – Die Untersuchungen, deren Ergebnisse experimenteller Ergänzung bedürfen, verdanken ihren Ursprung einem Auftrag der Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover. Deren Abteilungsleiter für Geochemie, Prof. Dr. *v. Gärtner*, wird für den Auftrag und das besondere Verständnis gedankt, mit welchem er Forschungsmittel für die Anwendung kolloid- und physikalisch-chemischer Methodik zur Klärung von Problemen bei meßtechnischen Aufgaben der Bodenkunde bereitstellte.

[1]) Beim Begriff der „äquivalenten Kugel", deren Durchmesser allgemein in der Staub- und Aerosoltechnik die „Korngröße" oder die „Partikelgröße" vertritt, wo man diese aus Sedimentationsmethoden ermittelt, wird nicht immer deutlich zwischen der „fallgeschwindigkeitsäquivalenten" und der „widerstandsäquivalenten" Kugel unterschieden. Das hat dazu geführt, daß z. B. von *Andreasen* u. Mitarb. (vgl. z. B. *H. Vinther* u. *Lasson*, 1935) die Kantenlänge eines volumengleichen Würfels aus dem betreffenden Material als Ersatz für die Kenngröße solcher Partikel vorgeschlagen werden konnte, welche nicht kugelförmig

fältig die Meßmethoden und ihre Probleme, mit denen wir uns hier *nicht* befassen[2]), sind, so übereinstimmend ist doch die Anwendung des *Stokes*schen Strömungswiderstandsgesetzes auf die Fallbewegung, um aus Fallgeschwindigkeit auf Durchmesser „äquivalenter Kugeln" [bzw. „Scheiben" oder „Stäbe"[1])] schließen zu können.

Den „Glauben" an das einfache *Stokes*sche Gesetz für die Strömung um eine in relativ unendlich ausgedehntem fluiden (d. h. gasförmigen oder flüssigen) Medium bewegte Kugel und daran, daß dies Gesetz für die Partikel einer ganzen Suspension anwendbar sei, teilen die vielen Arbeiten zur Sedimentationsanalyse nach verschiedensten Meßverfahren mit der Mehrzahl der Veröffentlichungen aus staubtechnischen, aerosoltechnischen u. ä. Problemstellungen angewandter Wissenschaften, wo immer der Bewegungswiderstand kleiner Partikel in Fluida (d. h. Gasen oder Flüssigkeiten) eine Rolle spielt. Dabei sind *bekannte* Grenzen der Anwendbarkeit des *Stokes*schen Gesetzes für Umströmung um eine einzelne Kugel nach großen Partikeln hin, allgemeiner gesprochen nach großen *Reynolds*-Zahlen hin, wo Strömungswiderstand nicht mehr rein viskositätsbestimmt ist, andererseits nach kleinen Partikeln hin, im Fall gasförmiger Fluida, wo Schlupfkorrektur wegen Einfluß relativ großer „Freier Weglänge" der Trägergasmoleküle zu beachten ist, allen jenen Problemstellungen auferlegt. Dasselbe gilt für die *weniger bekannten oder*, weil rechnerisch bisher nicht bequem zugänglichen, *weniger berücksichtigten* Grenzen dieser Anwendbarkeit, mit denen wir uns im folgenden befassen.

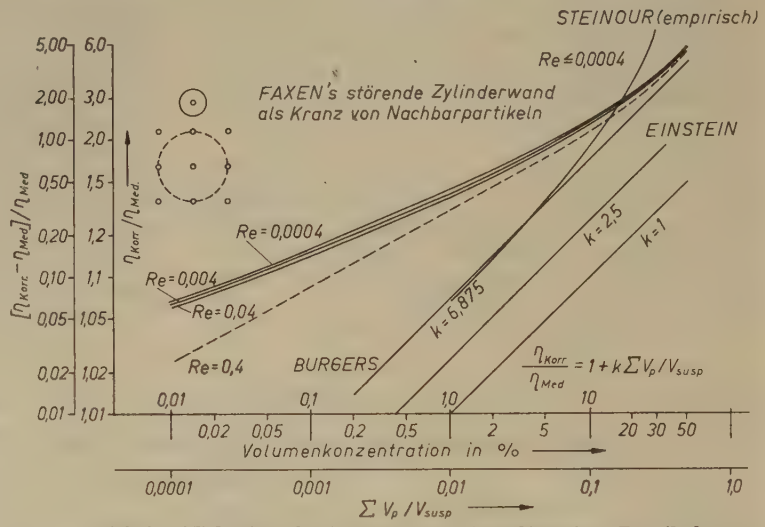


Abb. 1. Effektive Viskosität für Umströmung kugelförmiger Partikel unter Behinderung durch Nachbarpartikel. – Eine Formel für die korrigierte Viskosität (η_{korr}) bezogen auf die Viskosität des reinen Suspensionsmediums (η_{Med}) nach der experimentell bewährten Formel nach *Faxen* für die effektive Erhöhung der Viskosität im *Oseen*schen Gesetz unter Behinderung der Umströmung durch eine zylindrische Wand, angewendet auf einen Kranz von Nachbarpartikeln (vgl. *J. L. v. Eichborn*, Kolloid-Z. **147**, 65 (1956); im Vergleich mit anderen Ansätzen für die Viskosität von Suspensionen (s. *J. L. v. Eichborn*, l. c.). Als Abszisse die Volumenkonzentration ($\sum V_P/V_{Susp}$) als Quotient aus Summe ($\sum V_P$) der Partikelvolumina (V_P) und des Gesamtvolumens (V_{Susp}) der Suspension. Parameter bei den Funktionen nach *Faxens* Formel ist die *Reynolds*sche Zahl (*Re*) für die Umströmung um die Einzelpartikel im reinen Medium

11. Folgen der „Viskositätskohäsion" von Suspensionen für die Störung der Fallgeschwindigkeit einzelner Partikel

Unvermutete eigene Erfahrungen bei der Sedimentation von Nebel- und Rauchsäulen (*J. L. v. Eichborn*, 1954) hatten Anlaß gegeben, auf die Grenzen hinzuweisen, die sich aus der gegenseitigen Störung der Umströmungsfelder von einander „zu nahe" benachbarten Partikeln ergeben. Voran ging eine vorläufige, auf die Bedürfnisse der Staub- und Aerosolkunde zugeschnittene, auf Probleme analoger Art in flüssigen Medien leicht übertragbare Zusammenfassung des über „Bewegungswiderstand von Schüttgut- und Staubpartikeln als ‚*Um*strömungswiderstand' und ‚*Durch*strömungswiderstand' zwischen Partikeln" Bekannten (*J. L. v. Eichborn*, Strömungsprobleme III, 1955). Die Erscheinungen ließen sich, was Suspensionen von Partikeln im Verhalten gegenüber ihrem fluiden Suspensions-

(sondern „kantig") sind. Es ist strömungsphysikalisch und gemäß der Ableitung des *Stokes*schen Fallgesetzes aus dem *Stokes*schen Widerstandsgesetz ein solcher Vorschlag jedoch wenig sinnvoll; gleichwohl ist er auch noch in eine Gebrauchsanleitung zur *Oden-Bachmann*schen Sedimentationswaage der Fa. Sartoriuswerke erst neuerdings eingegangen. In der eingangs angekündigten Arbeit über Umströmung nichtkugelförmiger Körper wird der Unterschied der Widerstands- und der Fallgeschwindigkeitsäquivalenz eingeführt. Primär gelten die Beziehungen zwischen Kenngrößen von äquivalenten Scheiben und Stäben und dem Durchmesser einer äquivalenten Kugel nach den benutzten Rechnungen für Rotationsellipsoide für die Widerstandsäquivalenz. Der Übergang zu Beziehungen für die Fallgeschwindigkeitsäquivalenz setzt die dort vorgeschlagene konventionelle Ersetzung flacher bzw. gestreckter Rotationsellipsoide durch kreiszylindrische Scheiben bzw. Stäbe voraus, wenn es bei einfachen Umrechnungsfunktionen bleiben soll; hierzu auch Weiteres unten Abschn. 230.

[2]) Vgl. zu diesen den Vortrag *H. Rechmann* auf dieser Tagung und dortige Diskussionsbemerkung des Verf. (Kolloid-Z. **169**, 34, 1960).

medium betrifft, anschaulich durch den Begriff einer scheinbaren Kohäsion, die als Viskositäts- oder „Zähigkeitskohäsion" bezeichnet wurde, kennzeichnen. In „Sedimentationsströmungen" machen sich ihre Folgen unter Umständen verblüffend bemerkbar (vgl. Zusammenfassung hierzu in Tagungsband „Staubbewegungen in Grenzschichten", *W. Barth*, 1955). Eine quantitative Behandlung (s. ersten Bericht hierzu bei *J. L. v. Eichborn*, Strömungsprobleme V, 1956) konnte sich der strömungstheoretischen Wandeinflußkorrekturen zu den *Stokes-Oseen*schen Widerstands- bzw. Fallgesetzen nach *Ladenburg* und nach *Faxén* bedienen.

Die Erhöhung des Strömungswiderstandes bzw. die Verringerung der Fallgeschwindigkeit der *Stokes-Oseen*schen Theorie wurden von *Ladenburg* (1907) und von *W. Möller* (1938) auch experimentell in genügender Übereinstimmung mit diesen theoretischen Formeln für den Wandeinfluß bestätigt. Die Autoren hatten dabei ihre Korrekturfaktoren formal wie einen erhöhenden Korrekturfaktor zur gewöhnlichen *Newton*schen Viskosität behandelt. Diese Methode, eine erhöhte „effektive Viskosität" für die Umströmungsfelder um Partikel im Bereich rein viskositätsbestimmter Strömung (entsprechend *Stokes*) oder wesentlich nur viskositätsbestimmter Strömung (entsprechend *Oseen*) einzuführen, empfiehlt sich vor allem auch im Fall der Übertragung dieser Korrektur auf den Störeinfluß von Nachbarpartikeln. Man hat somit einen von der Zusammensetzung der Suspension abhängigen Faktor des Verhältnisses ($\eta_{Korr}/\eta_{Medium}$) der „effektiven Viskosität" (η_{Korr}) der Suspension zur Viskosität (η_{Medium}) des partikelfreien Mediums. Ein Diagramm der Änderung dieses Faktors mit der Volumenkonzentration kugelförmiger Partikel ($\sum V_P/V_{Su}$) des Gesamtvolumens ($\sum V_P$) aller Partikel und des Gesamtvolumens (V_{Su}) der Suspension (d. i. der auch prozentual anzugebenden „Volumenerfüllung") gibt Abb. 1. In ihr sind zugleich die entsprechenden Funktionen des nach dem einfachen *Einstein*schen Viskositätsgesetzes für Suspensionen kugelförmiger Körper und des nach einer Theorie von *Burgers* sich ergebenden Faktors eingetragen, schließlich auch empirische Werte nach *Steinour* (s. *J. L. v. Eichborn*, Strömungsprobleme V, 1956 zu den Formeln für diese Funktionen)[3]).

Als *Reynolds*sche Zahl ist hier gemäß *Faxéns*' Formel jeweils die für die Einzel-Partikelumströmung zu definierende eingesetzt, welche sich mit der Viskosität und Dichte des homogenen, partikelfreien Suspensionsfluidums errechnet. Der Einfluß der *Re*-Zahl nimmt bei gegebener Volumenkonzentration der Partikel nach kleinen *Re*-Zahlen hin rasch ab, wie sich aus der benutzten *Faxén*schen Formel leicht verstehen läßt. Physikalisch wird man sich dies damit erklären können, daß die von einer Kugelpartikel in ihrer näheren Umgebung relativ zur weiteren Umgebung mitbewegte Fluidumshülle[4]), die im folgenden Abschnitt behandelte „Viskositätshülle", von den Faktoren, welche die *Re*-Zahl

$$Re = \frac{(2r)\, w\, \varrho}{\eta}$$

der Einzelpartikel bestimmen, tatsächlich um so weniger noch im Volumenanteil (Summe der Hüllenvolumina/freies Fluidumsvolumen) beeinflußt wird, je kleiner Partikeldurchmesser ($2r$), Relativgeschwindigkeit (w) und Dichte (ϱ) des reinen Fluidums sind und je größer dessen Viskosität (η). Die Suspension wird bei gegebener Volumenkonzentration in ihrem Strömungsverhalten effektiv um so homogener, je kleiner diese *Re*-Zahl ist, womit die *Re*-Zahl der Einzelpartikelumströmung für die effektive resultierende Viskosität um so unwichtiger wird und die Funktionen für verschiedene kleine *Re*-Zahlen in einem schmalen Streifen zusammenfallen[5]).

Die effektiven Viskositäten für *Stokes-Oseen*sche Strömungsfelder, welche sich aus der Anwendung der empirisch bestätigten „effektiven Viskositäten" der Umströmung in einem engen Zylinder auf den Störeinfluß errechnen, der von einem Kranz von Nachbarpartikeln anstelle einer Zylinderwand ausgeht, konnten leider durch Experimente noch nicht geprüft werden. Die Erfahrungen über die eine Anwendung des *Stokes*schen Einzel-Kugelgesetzes gerade noch zulassende obere Grenze von 0,2 Vol% Volumenkonzentration bei Se-

[3]) Es sei hier vorgeschlagen, für viskositätsbestimmte Strömungsfelder in Suspensionen die „effektive Viskosität der Suspension", wie sie nach *Stokes* bzw. *Oseen* aus dem Strömungswiderstand um Kugeln gemessen wird, generell mit Einbeziehung solcher Faktoren zu definieren, nachdem man ohnehin offenbar in Kauf nehmen muß, daß sich für inhomogene Fluida wie Suspensionen keine vom Meßverfahren bzw. vom Typ des Strömungsfeldes prinzipiell unabhängige „Materialkonstante Viskosität" definieren läßt. Auf eine solche prinzipielle Schwierigkeit wies u. a. *Simha* (1936) hin, wobei es um die Verschiedenheit des Einflusses suspendierter Partikel auf die Zähigkeit ihres Mediums in einer *Couette*-(Platten- oder Koaxialzylinder-)-Mitnahme-Strömung einerseits und in einer *Hagen-Poiseuille*-(Rohr-)Durchströmung andererseits ging. Diese Verschiedenheit hat zur Folge, daß z. B. Viskositätsmessungen von Suspensionen mittels Rotationsviskosimeter nicht unkritisch mit solchen mittels Kapillarviskosimeter verglichen werden dürfen. Die Effekte des Seitentriebes auf die im Geschwindigkeitsgefälle rotierenden Partikel, mit denen sich neuerdings vor allem *H. Tollert* (1954, 1958) befaßte, spielen hier auch hinein. Es kann hier nicht näher auf diese Probleme eingegangen werden, sei aber angemerkt, daß prinzipiell der dritte Typ der *Stokes-Oseen*-(Kugel-)-Umströmung nochmals gesonderter Betrachtung bedarf; im Vergleich zur *Hagen-Poiseuille*-Strömung werden die Unterschiede u. a. deutlich im wesentlich verschobenen Bereich der kritischen *Reynolds*-Zahlen für Umschlag in trägheitsbestimmte Strömungszustände (vgl. *J. L. v. Eichborn*, Strömungsprobleme III, 1955).

[4]) *L. Prandtl* (1956) spricht von dem mitbewegten „Kloß". Dabei erörtert er die hier gegebene Problemstellung jedoch sonst nicht. *Faxéns* und *Oseens* Arbeiten werden nicht erwähnt, kaum die *Schiller*sche Schule, welcher die Untersuchung von *W. Möller* (1938) entstammte. Auch in der speziellen Monographie von *Schlichting* (1958) über „Grenzschichten" wird das Gebiet sehr kleiner *Re*-Zahlen, in welchem bei Begrenzung des Strömungsfeldes durch Wände von Gefäßen oder festen, suspendierten Partikeln man es unter Umständen nur noch „mit Grenzschichten" zu tun hat, nur spärlich berücksichtigt. Das ist aus den Entwicklungen der technischen Strömungslehre, einschließlich der Grenzschichttheorie im Gefolge der Bedürfnisse der Luftfahrt usw. an Aero- und Hydrodynamik höchster *Re*-Zahlen, zu verstehen und erfordert, daß die Kolloidphysik für die Bedürfnisse der Staub- und Aerosoltechnik eigene Beiträge angewandter Forschung liefert.

[5]) Nach Abb. 1 gilt das etwa ab $Re = 0{,}04$ bereits. Oberhalb $Re = 0{,}4$ nähert man sich den zwischen $Re = 1$ und $Re = 4$ liegenden Gültigkeitsgrenzen der *Stokes*schen und der *Oseen*schen Widerstandsformeln, vgl. z. B. das Diagramm *J. L. v. Eichborn*s, Strömungsprobleme IV, 1955, sowie die Diskussion der *Faxén*schen Formel dto. V, 1956.

dimentationsanalaysen [mündl. Mittl.[6])] scheinen dafür zu sprechen, daß der empirische Korrekturfaktor an der Viskosität bei kleinen Volumenkonzentrationen bis 0,002 geringer ist, als das Diagramm in Abb. 1. vermuten läßt. Nach diesem sollte bereits bei 0,02 Vol.% und *Re*-Zahlen $< 0{,}4$ die effektive Viskosität der Suspension um ca. 3% größer sein als die Viskosität des Suspensionsmediums und nach kleinen *Re*-Zahlen hin sollte sie bis maximal 7% ansteigen. Bei 0,2 Vol.% sollten Viskositätserhöhungen um 10 bis 20%, je nach mittlerer Partikelfeinheit, Viskosität und Dichte des Mediums, vorkommen. Sie müßten die gemessenen Fallgeschwindigkeiten um Faktoren 1/1,1 bis 1/1,2 verkleinern. Wenn man zur Ermittlung von Äquivalentkugeldurchmessern nur η_{Medium} statt η_{Korr} benutzt, erhielte man nach diesem Diagramm um ca. $\sqrt{1/1{,}1} = 1/1{,}05$ bis $\sqrt{1/1{,}2} = 1/1{,}1$, d. h. um 0,955 bis 0,91 zu kleine Durchmesser, und zwar im *gesamten* Bereich einer ermittelten Korngrößenverteilung. Möglicherweise liegen systematische Fehler dieser Größenordnung zu wenig außerhalb der sonstigen Unsicherheitsbereiche von Körnungsanalysen, um bisher sonderlich beachtet worden zu sein. Die bisherige Nachbarpartikel-Theorie gilt unmittelbar nur für isodisperse Partikelverteilungen (einheitlicher Korngröße), und die stärkst betroffenen Fraktionen sind diejenigen der feinsten Partikel, bei welchen die sonstigen Fehlerquellen der verschiedenen Meßmethoden ohnehin am wirksamsten sind. Ferner ist ein Fehler durch unberücksichtigte Viskositätserhöhung bei den üblichen Vergleichen zwischen verschiedenen Sedimentationsmethoden kaum zu entdecken, denn er kommt unabhängig von den speziellen Eigentümlichkeiten dieser Methoden erst durch den Übergang von der Fallgeschwindigkeitsverteilung zur Korngrößenverteilung in das Ergebnis, und der Gang dieses Fehlers mit dem Partikeldurchmesser, welcher die *Re*-Zahl bestimmt, die in die Funktion $(\eta_{\text{Korr}}/\eta_{\text{Medium}})$ vs. $(\Sigma V_P/V_{Su})$ als Parameter eingeht, ist allen jenen Methoden gemeinsam. Daher können bloße Erfahrungen aus Sedimentationsmethoden, sofern nicht durch Variation der Konzentration eine systematische Prüfung vorgenommen wird, noch kaum ein Urteil über diese theoretische Funktion abgeben[7]).

So bedarf zwar quantitativ der Konzentrationseinfluß noch weiterer Festlegungen. Aber es dürfte der Einflußfaktor auf die Einzelpartikel-Sedimentation, der mit der „Viskositätskohäsion" umschrieben werden kann, bereits mehr Klarheit über die für Anwendung des einfachen *Stokes*schen Gesetzes gezogene obere Konzentrationsgrenze bringen. Diese Grenze wurde bisher in der Literatur teils unklar begründet, teils nur empirisch hingenommen. Infolgedessen mangelte es bisher auch an einer durch besondere Experimente, auf Grund klarer theoretischer Konzeption begründeten Festlegung[7a]).

Speziell zur Beurteilung solcher Meßgrößen wie Absinkgeschwindigkeiten oberer Grenzen von Suspensionen, Sedimentvolumina nach Ende der Sedimentation und ihrer Beziehungen zur Korngröße und Korngrößenverteilung sind inzwischen Versuche in Vorbereitung. Es ist zu hoffen, daß mit solchen Versuchen auch neues Licht auf Beobachtungen beim Sedimentieren von Suspensionen fällt, welche der Verf. prinzipiell der „Viskositätskohäsion" zuschreibt.

12. Mitsedimentierende „Solvathüllen" und ihre Unterscheidbarkeit oder Nichtunterscheidbarkeit von „Stokesschen Viskositätshüllen" um Partikel

Begrifflich streng zu unterscheiden von der viskosen Verhaftung einer „Viskositätshülle" aus einem flüssigen (oder auch gasförmigen) Suspensionsfluidum um eine relativ zum Fluidum durch dieses hindurch bewegte Partikel ist die adsorptive Zusammengehörigkeit einer „Solvathülle" um eine Pulverpartikel mit deren Festgrenzfläche. Jene „viskose Verhaftung" folgt wie die „Viskositätskohäsion" benachbarter Partikel und des zwischen ihnen befindlichen Suspensionsmediums *allein* aus der *Stokes*schen Viskositäts-Strömungs-Dynamik homogener *Newton*scher Fluida. Die „adsorptive Zusammengehörigkeit" folgt aus dem Wirken von Adsorptionskräften an der Partikelgrenzfläche und stoffspezieller Assoziationskräfte innerhalb des Fluidums in der Nähe der Grenzfläche, die in Flüssigkeiten häufig, in gasförmigen Phasen nur bei Anwesenheit kondensierbarer Dämpfe zu erwarten sind.

Wir bemühen uns also um begriffliche Unterscheidung zwischen festen oder flüssigen (in gasförmigem

---

[6]) Mitt. aus Inst. mech. Verfahrenstechn., Techn. Hochsch. Karlsruhe (Prof. Dr. *H. Rumpf*), nach Dipl. Ing. *Leschonski*; vgl. auch *Bachmann* u. *Gerstenberg* (1957), wo als maximale, empirische Konzentration für störungsfreie Sedimentationsanalyse 0,35 Vol.% gewählt wird. Siehe im übrigen Fußnote 7a.

[7]) Besonders bei kleinen Konzentrationen sollten neue Messungen durchgeführt werden. Die Messungen von *Steinour*, die von *Davies* (1947) zur Prüfung der *Burgers*schen Theorie vergleichsweise herangezogen waren, erstreckten sich nur auf Bereiche von Konzentrationen über 1 Vol.% bei verhältnismäßig hohen *Re*-Zahlen. Der theoretische Faktor $(\eta_{\text{Korr}}/\eta_{\text{Med}})$ wird bei höheren Konzentrationen unsicherer. Die Vernachlässigungen in der Übertragung der Wandeinflußtheorie auf Nachbarpartikeleinfluß in der Ausbildung der „Viskositätshüllen" (vgl. *J. L. v. Eichborn*, Strömungsprobleme VI, 1956, Anm. 6 und 8) lassen in Wirklichkeit teils kleinere, teils größere Faktoren erwarten. Möglicherweise ist der Verlauf der Funktion des Viskositätskorrekturfaktors bei Konzentrationen um 0,2 bis 5 Vol.% hin flacher, als in Abb. 1 die einfache Theorie besagt. Damit würde der Widerspruch zu *Steinours* Messungen geringer, ohne daß für die Höhe des Verlaufes der Funktion bei kleinen Konzentrationen experimentell damit etwas auszusagen wäre.

Zus. bei der Korr.: P. W. G. Hawksley (1954 gibt aus den veröffentlichten widerspruchsvollen Versuchsdaten allerdings als Schätzung bei 1 Vol% nur erst 4–7% Fallgeschwindigkeitsverminderung an. Die Theorie von *Burgers* (1941, 1942), welcher *Hawksley* diese Versuchsdaten gegenüberstellt, berücksichtigt bereits den Einfluß des Rückstromes der Viskositätshüllen, welche von den sedimentierenden Partikeln letztlich am Boden abgegeben werden. Trotzdem sagt, nach Abb. 1, die *Faxén*sche Formel in unserem Versuch ihrer Anwendung auf Nachbarpartikelstörung der Sedimentation in „unendlich hohem Zylinder", wo jener Rückstrom noch keine Rolle spielt (*J. L. v. Eichborn*, Strömungsprobleme V, 1956 und unveröffentlichte Fortsetzungsabschnitte, s. Schlußbemerkung l. c.) bei kleinen Vol% stärkere Verzögerung voraus als die *Burgers*sche Formel. Das spricht dafür, daß bei kleinen Vol% der hemmende Einfluß durch einen losen Kranz von Nachbarpartikeln merklich geringer veranschlagt werden muß als der Einfluß durch einen Wulstring, für welchen das rotationssymmetrische Strömungsbild nach Abb. 2 (*J. L. v. Eichborn*, l. c.) eigentlich gilt. (Hierzu Anm. 7 und 8, *J. L. v. Eichborn*, l. c.)

[7a]) Die Grenze ist für viele Methoden auch mit Rücksicht auf sonstige Fehlerquellen (Probenahme, Gewichts- oder Konzentrationsmessungen) zu „möglichst" *hohen* Konzentrationen verschoben worden.

Suspensionsmedium auch dampfförmigen) „Solvathüllen" von flüssigen (oder gasförmigen) „Viskositätshüllen". Aus Bausteinen des flüssigen (oder gasförmigen) Suspensionsmediums bestehen beide Typen. Aber die „zu den Partikeln gehörenden" Solvathüllen, die den Partikeln auch bei relativer Ruhe zum eigentlichen Fluidum (Flüssigkeit oder Gas) adsorptiv und assoziativ zugehören, sind bei Relativbewegung der Partikel zum Hauptfluidumsvolumen wie ein verfestigter (oder jedenfalls hochviskos gewordener, s. u.) Hohlkörper ihrer Ausdehnung nach von der Geschwindigkeit dieser Relativbewegung unabhängig; sie nehmen an dieser mit ihrem ganzen Volumen auf seiten der Partikel teil, solange nicht infolge sehr hoher Relativgeschwindigkeiten Scherkräfte an ihrer Zerstörung arbeiten.

Abweichend hiervon sind die Viskositätshüllen, deren Bausteine bei relativer Ruhe der Partikel zum eigentlichen Suspensionsfluidum diesem zugehören, sinnvoll nur bei Relativbewegung der Partikel zum Hauptfluidumsvolumen definierbar; sie bilden sich überhaupt dann erst aus als Folge der inneren Reibung im Fluidum und gemäß dem Strömungsfeld dieser Relativbewegung. Von innen nach außen geht die Geschwindigkeit dieser Bewegung innerhalb der Viskositätshüllen vom vollen Betrag, welcher der eigentlichen Feststoffgrenzfläche zukommt, zu Null über.

In Ansehung dieses Geschwindigkeitsgefälles mag die Abmessung der Viskositätshüllen nach dem Prinzip der „Halbwertsbreiten" definiert werden, mit welchem man sich in ähnlichen Fällen von „Abklingfunktionen" behilft. Nur bei sehr langsamen Bewegungen besitzen die Viskositätshüllen, gemessen am Durchmesser ($2r$) der umströmten Partikel selbst, relativ große Durchmesser ($2r_v$). Umgekehrt nehmen die Viskositätshüllen an Ausdehnung rasch ab, wenn man es mit schnelleren Relativbewegungen, bei Sedimentation also mit gröberen Partikeln zu tun hat. Dem steileren Geschwindigkeitsgefälle innerhalb der Viskositätshülle entspricht dann eine kleinere „Halbwertsbreite". Einer späteren Folge dieser „Kolloidkundlichen Probleme" soll eine Durchrechnung solcher Halbwertsbreiten des *Stokes*schen Umströmungsfeldes um Partikel als Funktion von Strömungsgeschwindigkeit und Äquivalentdurchmesser gewidmet sein. Dabei mag erst entschieden werden, ob sich etwa die Abnahme des Betrages der Relativgeschwindigkeit, deren vektorielle Richtung innerhalb der Hülle sich ja gesetzmäßig ändert, oder ob sich die Abnahme z. B. der Tangentialkomponente der Relativgeschwindigkeit parallel zur Hauptströmungsrichtung längs des Durchmessers der *Stokes*schen Äquivalentkugel, der quer zu dieser Richtung steht, besser zur Definition der vorgeschlagenen linearen Kenngröße von Viskositätshüllen eignet.

Wichtiger wird eine Diskussion, ob im Gebiet des *Stokes-Oseen*schen Widerstandsgesetzes das Verhältnis ($2\,r_v/2\,r$) mit abnehmender Relativgeschwindigkeit (Partikel-Fluidum) bzw. mit abnehmender *Reynolds*zahl noch zunimmt. Wo Trägheitskräfte gegenüber Viskositätskräften nicht mehr zu vernachlässigen sind, nimmt nämlich die hier als „Grenzschichthülle" auftretende Viskositätshülle nach den Ergebnissen der „Grenzschichttheorie" (s. *H. Schlichting*, 1958) mit zunehmender *Re*-Zahl ab, und zwar gilt für die relative Grenzschichtdicke (δ/l) $\sim 1/\sqrt{Re}$, wobei die Dicke (δ) der anliegenden Viskositätsschicht auf eine charakteristische Länge (l), i. allg. auf den Strömungsweg längs des angeströmten Körpers bezogen wird. Nach den Gleichungen des *Stokes*schen Strömungsfeldes für die Geschwindigkeitskomponenten ($w_{x\,\mathrm{lok}}$, $w_{y\,\mathrm{lok}}$, $w_{z\,\mathrm{lok}}$) (s. z. B. *H. Schlichting*, 1958) ist das Verhältnis (z. B. $w_{x\,\mathrm{lok}}/w$) einer lokalen Komponente (z. B. $w_{x\,\mathrm{lok}}$) zum Betrag (w) der Anströmgeschwindigkeit nur von den Richtungsverhältnissen (x/r_{lok}, y/r_{lok}, z/r_{lok}) der Ortskoordinaten (x, y, z) zum Betrag (r_{lok}) des Ortsvektors und vom Verhältnis (r/r_{lok}) des Radius (r) der umströmten Kugel zu diesem abhängig. Bei $r/r_{\mathrm{lok}} = 1/2$ hat man z. B. in Höhe des Kugeläquators ($x = 0$), wo $w_{y\,\mathrm{lok}}$ und $w_{z\,\mathrm{lok}} = 0$, für die Komponente $w_{x\,\mathrm{lok}}$ in Hauptströmungsrichtung (x-Richtung) $w_{x\,\mathrm{lok}} = 0{,}594\ w$; in Höhe der Vorderfront der Kugel ($x = r$) hat man $w_{x\,\mathrm{lok}} = 0{,}547\ w$ und $\sqrt{w_{y\,\mathrm{lok}}^2 + w_{z\,\mathrm{lok}}^2} = 0{,}122\ w$, jeweils *unabhängig* von der *Reynolds*zahl.

Aber die genauere *Oseen*sche Integration der *Stokes-Navier*schen Differentialgleichungen ergibt hinter der Kugel noch eine *Nachlaufströmung*, welche die *Stokes*sche *Verdrängungs*strömung (*Ausweich*strömung nach *R. W. Pohl*, vgl. *J. L. v. Eichborn*, Strömungsprobleme III, 1955) in der Stärke der w_x-Komponenten übertrifft (*H. Schlichting*, l. c.). Sie muß, zwar unsymmetrisch zur Kugelmitte, zur „Viskositätshülle" hinzugerechnet werden. Daß mit abnehmender *Reynolds*zahl (*Re*) der *Oseen*sche Strömungswiderstand in den *Stokes*schen Gesamtwiderstand übergeht (vgl. z. B. *J. L. v. Eichborn*, Strömungsprobleme V, 1956), ist zwar aus den dimensionslosen Widerstandsgleichungen zwischen Widerstandszahl (4) und *Re* leicht zu entnehmen. Der Gesamtwiderstand nach *Stokes* setzt sich jedoch aus Druckdifferenzen und Reibungsschubspannungen, integriert längs der Kugeloberfläche, zusammen. Es scheint nicht notwendig, daß das *Oseen*sche Strömungsgeschwindigkeitsfeld in *demselben* Bereich kleiner *Re*-Zahlen mit abnehmender *Re*-Zahl bereits exakt in das *Stokes*sche Geschwindigkeitsfeld übergeht, wo die Gesamtwiderstände nach den Integrationsergebnissen der *unterschiedlichen* Differentialgleichungen gleich werden.

Die Bedeutung der sogenannten Viskositätshüllen für die mechanischen Eigenschaften von Suspensionen wird quantitativ indirekt bereits in dem *Faxén*schen Korrekturfaktor zum Strömungswiderstand und der auf ihm beruhenden Funktion $\eta_{\mathrm{Korr}}/\eta_{\mathrm{Med}}$ vs. *Re* und vs. $\Sigma\, V_P/V_{\mathrm{Susp}}$ der Abb. 1 veranschaulicht. Denn diese als Erhöhung der effektiven Viskosität aufzufassende Widerstandserhöhung gegen die Umströmung beruht ja auf der Behinderung einer Ausbildung normaler Viskositätshüllen um die einzelnen Partikel, sei es durch eine „zu nahe" Zylinderwand, wie ursprünglich von *Faxén* angenommen, sei es durch „zu nahe" Nachbarpartikel, wie vom Verf. in Erweiterung der *Faxén*schen Auffassung des gestörten *Stokes-Oseen*schen Strömungsfeldes angenommen.

Die theoretische, prinzipielle Unterscheidung zwischen Viskositätshüllen und Solvathüllen um sedimentierende oder sonstwie relativ zu ihrem Suspensionsmedium bewegbare Partikel wird im Speziellen allerdings verwischt. Denn die Solvathüllen sind unter hohen Scherbeanspruchungen infolge hoher Strömungsgeschwindigkeiten zerstörbar. Anderseits sind die Viskositätskräfte des Suspensionsmediums oft gerade in der Nähe einer festen Begrenzung des Mediums unter dem Einfluß von deren Adsorptivkräften, von deren freier Grenzflächenenergie, erhöht.

Hier ist vor allem auf frühere Arbeiten zur erhöhten Viskosität festgrenzflächennaher Flüssigkeitsschichten von *B. Deryaguin* und Mitarbeitern (1933, 1940) hinzuweisen, die vom Verf. bereits in der Problemstellung „zum gegenseitigen Haften nichtmischbarer Stoffe" (*J. L. v. Eichborn*, 1944) diskutiert wurden; im Zusammenhang mit Grenzschmierschichten wurden ähnliche Erscheinungen auch von *H. Umstätter* (1952) behandelt; in modernen aerosolkundlichen Problemen erhebt sich ebenfalls des öfteren die Frage nach der Existenz spezieller assoziierter Gas-Dampfschichten um Aerosolpartikel [vgl. *J. L. v. Eichborn*, Strömungsprobleme ab

IV und dort diskutierte Untersuchungen von *H. Cauer* (1954), *A. Geetz* (1958) und *G. Stetter* (1952, 1956)].

An festgasförmigen Grenzflächen sind Kondensschichten aus Dämpfen an sich schon lange als Erscheinung bekannt, wenn auch meist quantitative Angaben über ihre Struktur, Abmessungen und physikalischen Eigenschaften unsicher sind. *S. J. Gregg* (1949), sowie *W. D. Harkins, G. Jura* und Mitarb. (1943, 1946) u. a. befaßten sich mit ihren zweidimensionalen Zustandsgleichungen, die aus Adsorptionsisothermen zu erschließen sind. Auf theoretische Überlegungen des Verf. (*J. L. v. Eichborn*, 1956) hin untersuchte *E. Ziegler* (1956) ihren Einfluß auf die Mahlbarkeit von Zementklinker u. a. spröden Stoffen. Erwartungsgemäß wurde analog den *Rehbinder*-Effekten an fest/flüssigen Grenzflächen die Mahlbarkeit erhöht. Da sich an Silikatglasschichten jedoch Schmierwirkung und Herabsetzung der Mahlbarkeit zeigte, so stellte *Ziegler* (l. c.) die Untersuchungen über Schichtdicke der Adsorptionsschichten von Wasser an Silikatglas aus neuerer Zeit zusammen.

In Teil II (vgl. eingangs Fußnote**) dieser „Kolloidkundlichen Probleme", der sich mit Tonmineral-Wasser-Systemen befaßt, werden weitere spezielle Erscheinungen und aus ihnen zu folgernde Daten für solche Solvatschichten an fest/flüssigen Grenzflächen behandelt.

Zur physikalisch-chemischen Erklärung einer anomal hohen Viskosität in Festgrenzflächennähe sei hier nur generell festgestellt, daß in gasförmigen und nichtwäßrigen flüssigen Mischphasen oder auch z. B. in polaren homogenen Flüssigkeiten mit Assoziationsneigung in Nähe adsorbierender Grenzflächen das Assoziationsgleichgewicht der Übermolekülbildung (vgl. Übersicht zu dieser u. a. bei *R. Wolf*, 1955, sowie in *K. L. Wolfs* Theor. Chemie und Grenzflächen-Monographie) zugunsten der Übermoleküle verschoben sein kann. Was speziell Mischphasen betrifft, so ist daran zu denken, daß assoziierende Moleküle i. allg. auch grenzflächenaktiv sind. Es sammeln sich also in Grenzflächennähe, als Folge des Adsorptionsgleichgewichtes dieser Moleküle mit den Bausteinen der Feststoffläche, ihre Exemplare der Art und Zahl nach relativ stark an. Soweit die eigentliche Festgrenzfläche vollbesetzt ist, dienen die ersten Adsorptionsschichten für die ihrer speziellen Affinität nach von den Feststoffbausteinen weniger begünstigten grenzflächenaktiven Stoffe und für die „zu spät" gekommenen Exemplare der selektiv adsorbierten Art als „Ersatzgrenzflächen".

Die aus dem Volumen des Suspensionsmediums herausgedrängten Moleküle kehren trotz Vollbesetzung der eigentlichen Grenzfläche also nicht einfach ins Innere des Mediums zurück. Vielmehr verweilen sie relativ länger in äußeren Quasi-Adsorptionsschichten aus Molekülen, die vorwiegend zur Bildung von Molekülaggregaten neigen. In polaren Flüssigkeiten, die meist hervorragende Lösungsmitteleigenschaften aufweisen, sind meist Spurenstoffe gelöst, die oft ihrerseits im gelösten Zustand aktiviert und somit leichter adsorbierbar sein mögen, die aber auch aus der Festgrenzfläche selbst herausgelöst und in ihrer Nähe angereichert sein können. Sie sind dann von besonderen Solvatationshüllen aus den Lösungsmittelmolekülen umgeben, durch deren Häufung in Grenzflächennähe wiederum eine Inhomogenität der Flüssigkeit dort hervorgerufen würde. Wenn die Auflösung, wie im Fall wäßriger Lösungen, durch das Einwirken von Dipolmolekülen zu Dissoziation in Ionenpaare führt, von denen die positiven oder negativen bevorzugt adsorbiert werden, oder wenn Ionen eines Vorzeichens aus der Feststoffoberfläche herausgelöst werden, wie es an Festoberflächen mit Ionenaustauscher-Eigenschaften bekannt ist (vgl. speziellen Teil II zu Tonmineral-Wasser-Systemen), so ist die Ionenkonzentration mit mehr oder weniger stark hydratisierten Ionen in Grenzflächennähe erhöht.

Die verschiedenen Typen solcher Tendenz zu Entmischung von Mischphasen und Lösungen und Ansammlung von Ionen, Übermolekülen usw. in Grenzflächennähe führen alle zu Voraussetzungen höherer Viskosität dort. Im einzelnen ist hier noch viele experimentelle und theoretische Forschungsarbeit zu leisten, um dieses Erscheinungsgebiet auch quantitativ besser beherrschen zu lernen.

Die von der einfachen *Newton*schen Konzeption einer Flüssigkeit oder eines Gases mit homogener Zusammensetzung und einer „Materialkonstante Viskosität" her abzuleitende „Viskositätshülle", welche sich bis in die partikelnächsten Schichten des Suspensionsfluidums hinein errechnet, wird unter solchen speziellen Gegebenheiten der Stoffpaarung fest/flüssig oder fest/gasförmig durch eine andere zu ersetzen sein, deren Struktur mehr der Definition einer „Solvathülle" entspricht. Läßt man zu, daß „Solvathüllen" nicht nur elastisch-fest, sondern plastisch verformbar und z. B. analog thixotropen Fest-Flüssigkeitseigenschaften verflüssigbar sein können, so ergibt sich auch von deren Definition her eine Ähnlichkeit zwischen „Viskositätshüllen" und „Solvathüllen", insbesondere mit „Viskositätshüllen", deren Viskositätskonstante von außen nach dem Innern der Hülle hin zunimmt.

Solche „Viskositäts-Solvathüllen" von hochviskosplastischem Verhalten anisotroper Schichtstruktur, geringer Scherfestigkeit hat man sich so vorzustellen, daß bei Relativbewegung der Partikel sie in ihren äußeren Schichten allmählich verfließen und abfließen, jedoch ständig durch neues, von vorne kommendes Material ersetzt werden. Der Unterschied zu „rein *Stokes*schen Viskositätshüllen" besteht dann nur darin, daß in diesen das aus völlig homogener Flüssigkeit sich errechnende *Stokes*sche Strömungsfeld gilt. In den „Viskositäts-Solvathüllen" dagegen hat man es mit einem *Stokes*schen Strömungsfeld in Material mit variabler Viskositäts-„Konstante" zu tun, deren Wert von innen nach außen abnimmt, bei sehr kleinem Geschwindigkeitsgefälle unendlich groß ist und mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle bis auf einen der fluiden Umgebung entsprechenden Mindestwert sinkt.

2. Beeinflussung des *Stokes*schen Fallgesetzes von kugel- und plättchenförmigen Partikeln durch Anlagerung von Suspensionsmedium

20. Allgemeines

In den Überlegungen (Abschn. 1) über adsorptiv gebundene „Solvathüllen" und über „Viskositäts-Solvathüllen", die durch erhöhte Viskosität der Suspensionsflüssigkeit (oder auch von gasförmigem Suspensionsmedium) in Festgrenzflächennähe weiter ausgedehnt sind und auf längere Fallstrecken mitgeschleppt werden, als bei einer bis zur Festgrenzfläche einheitlichen Viskosität zu erwarten sind, fehlten quantitative Angaben.

Jene Überlegungen waren seit längerer Zeit von verschiedenen Vermutungen über solche Hüllen um sedimentierende Partikel angeregt. Anlaß zu einer quantitativen Durchrechnung für die Fallgeschwindigkeit gaben jedoch Verhältniszahlen der angelagerten Volumina, die man für die Stoffpaarung Tonmineral/wäßrige Ionenlösung *indirekt* erhält, d. h. aus andersartigen Versuchsanordnungen, bei welchen sie eine Rolle spielen. Hiermit befaßt sich die in Fußnote**) eingangs angekündigte Abhandlung. Vorgreifend sei nur bemerkt, daß unter Umständen bis zum 18fachen Volumen des

trockenen Tones an diesem wäßrige Lösungen „gebunden" erscheinen[8]). Immerhin sind gelegentlich auch schon an solchen Stoffpaarungen *direkte* Einflüsse auf die Fallgeschwindigkeit beobachtet worden. Sie fanden seinerzeit vermutlich noch keine zutreffende Deutung[9]).

Im folgenden werden die vom speziellen Beispiel der Tonsuspensionen her angeregten Berechnungen in Diagrammen niedergelegt. Jenes Beispiel diente für die zu treffenden Annahmen über Wichteunterschiede als Anhalt. Der Bereich der Volumenverhältnisse wurde in den Rechnungen weiter ausgedehnt.

Die Solvatschichtsubstanz muß nicht immer dieselbe Dichte haben wie das eigentliche, in *Newton*scher Definition „fluide" (flüssige oder gasförmige) Suspensionsmedium, ebensowenig wie im Fall des Auftretens von „Viskositäts-Solvathüllen" (s. o. Abschn. 12) diese dieselbe Viskosität besitzen wie jenes. Im folgenden sehen wir jedoch nur die Möglichkeit abweichender Dichten (ϱ_{Fl}) des Suspensionsmediums und (ϱ_S) der Solvatschicht vor, im übrigen festen oder hochviskosen Aggregatzustand der Solvathüllensubstanz, so daß auf sehr große Strecken Weges durch das Medium kein Austausch an Substanz zwischen Medium und Solvathülle zustandekommt. Es soll also kein allmähliches Verfließen und Neuaufbau dieser Hülle aus der neuen Umgebung vorkommen. Die Partikeldichte sei $\varrho_P > \varrho_{Fl}$. Für die Dichten ϱ_S und ϱ_{Fl} sei $\varrho \geq \varrho_{Fl}$ vorgesehen[10]).

[8]) Es handelt sich insbesondere um die Li^+- und Na^+-Ionen, welche dicke Solvatschichten veranlassen, was gut durch ihre großen Hydrathüllen erklärt wird. Es ist nicht ohne Reiz, festzustellen, daß die Kenntnis von deren Ausmaß ebenfalls einer Anwendung des *Stokes*schen Widerstandsgesetzes zu verdanken ist, und zwar auf die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Felde (vgl. z. B. die Darstellung in *K. L. Wolf* „Theoretische Chemie"). Verhältniszahlen der Massen oder der Volumina („Gebundene wäßrige Lösung"/Tonmineral) liefern vor allem die Wassergehalte bei der „oberen plastischen Grenze" von Wasser/Ton-Gemischen; die im Gerät nach *Enslin* meßbaren spontanen Wasseraufnahmen von Tonpulvern und (mit Vorbehalt hinsichtlich der zulässigen Deutung) die Konzentrationen thixotroper Suspensionen.

[9]) Gemeint sind unterschiedliche Fallgeschwindigkeit in wäßrigen Suspensionen von Kaolin, je nach Gegenwart von Na^+- oder Ca^{++}-Ionen im Überschuß; vgl. Vortrag *H. Lehmann*, Steine- und Erdentag, Aachen 1954, ref. *J. L. v. Eichborn* (1954), über Arbeiten am Inst. f. Steine und Erden, Bergakademie Clausthal. Man suchte eine Erklärung damals in Richtung „elektroviskoser Effekte". Vermutlich handelt es sich darum, daß mit Na^+-Ionen die mitsedimentierenden Solvathüllen stärker aufgebläht sind. Alkalikaolin-Partikel fielen langsamer als Erdalkalikaolin-Partikel vergleichbaren Ausgangsmaterials, bei größerem Sedimentvolumen des Alkalikaolins. Dieses müßte hier eine Folge von „Überbrückungsflockung" sein. Zum Unterschied dieser gegenüber „Haftflockung", welche bei schlechter Benetzung ebenfalls größere Sedimentvolumina ergibt, vgl. *E. Bischoff*, Dissert. (Freiburg 1958), auch *E. Bischoff* (1959, 1960).

[10]) $\varrho_S < \varrho_{Fl}$ ist im allgemeinen nicht zu erwarten, spielt aber bei künstlichen Maßnahmen u. U. eine Rolle, deren bekanntestes Beispiel die Schaumflotation von lyophoben Partikeln in Flüssigkeiten ist. Solvathüllen aus Material (im genannten Beispiel Luft), das sich aus dem Suspensionsmedium auszuscheiden trachtet, führen im übrigen zur Koagulation. So sind die Schaumblasen bei Flotation in der Regel mit einem Kollektiv von Partikeln beladen. (Auch ein Beispiel für „Überbrückungsflockung", *E. Bischoff*, Fußnote 9.)

21. Änderung der Dichtedifferenz Partikel–Medium

Wir berechnen zunächst die für das Fallgesetz maßgebende Dichtedifferenz:

$$\delta\varrho_{PS} \equiv \varrho_{PS} - \varrho_{Fl}, \qquad [1]$$

wobei die mittlere Dichte (ϱ_{PS}) der solvatschichtumhüllten Partikel sich durch das Massenverhältnis (m_S/m_P) oder das Volumenverhältnis (V_S/V_P) von Volumen (V_S) der Solvathülle und (V_P) der nackten Partikel, deren Dichteverhältnis (ϱ_S/ϱ_P) und die Dichte ϱ_P, wie folgt, ausdrücken läßt:

$$\varrho_{PS} \equiv \frac{m_S + m_P}{V_S + V_P} = \frac{m_P}{V_P}\,\frac{1 + m_S/m_P}{1 + V_S/V_P} \qquad [2a]$$

$$= \varrho_P\,\frac{1 + m_S/m_P}{1 + (m_S/m_P)\,(\varrho_P/\varrho_S)} \qquad [2b]$$

$$= \varrho_P\,\frac{1 + (V_S/V_P)\,(\varrho_S/\varrho_P)}{1 + V_S/V_P}. \qquad [2c]$$

Man kann, je nach Gewohnheit, das Mengenverhältnis (Solvat-„flüssigkeit"/Partikel) zahlenmäßig als Massen- oder Volumenverhältnis darzustellen, die resultierende Dichtedifferenz $\delta\varrho_{PS}$ als Funktion von (m_S/m_P) oder von (V_S/V_P) schreiben. Die resultierenden Funktionen von (V_S/V_P) schreiben sich jedoch wesentlich einfacher im Gegensatz zu den Funktionen von (m_S/m_P). Insbesondere ergibt sich *für beliebige Dichteverhältnisse* (ϱ_S/ϱ_P) dann eine *universelle* Funktion von (V_S/V_P), wenn man

$$\varrho_S \approx \varrho_{Fl}, \qquad [3]$$

genauer gesagt, wenn man

$$(\varrho_S - \varrho_{Fl})/(\varrho_P - \varrho_{Fl}) \approx 0 \qquad [3a]$$

setzen kann. Daher sind die folgenden Diagramme mit der Abszisse (V_S/V_P) gezeichnet. Zur Übersicht über die zugehörigen, von (ϱ_S/ϱ_P) abhängigen Massenverhältnisse (m_S/m_P)

$$m_S/m_P = (V_S/V_P) \cdot (\varrho_S/\varrho_P) \qquad [4]$$

sind jedoch in besonderem Maßstab die Werte (m_S/m_P) für

$$\varrho_S/\varrho_P = 1/2{,}6 \text{ und } \varrho_S/\varrho_P = 1/5{,}2$$

eingetragen, wobei das erstere Zahlenbeispiel für Systeme Wasser/Tonmineral oder Wasser/Quarz usw. zutrifft.

Die im gesuchten Fallgesetz maßgebliche Dichtedifferenz $\delta\varrho_{PS}$ nach Gl. [1] läßt sich nämlich schreiben:

$$\delta\varrho_{PS} \equiv \frac{\delta\varrho_{PS}}{\delta\varrho_P}\,\delta\varrho_P \equiv \delta\varrho_P\,\frac{\varrho_{PS} - \varrho_{Fl}}{\varrho_P - \varrho_{Fl}} \qquad [5]$$

und so auf die im Fallgesetz der nackten Partikel maßgebliche Dichtedifferenz

$$\delta\varrho_P \equiv \varrho_P - \varrho_{Fl} \qquad [6a]$$

zurückführen. In dem Umrechnungsfaktor erscheint außerdem die Dichtedifferenz

$$\delta\varrho_S \equiv \varrho_S - \varrho_{Fl}, \qquad [6b]$$

wenn man ihn als Funktion von (V_S/V_P) schreibt. Das geschieht nach Gl. [2c] in Gl. [7]:

$$\frac{\delta\varrho_{PS}}{\delta\varrho_P} \equiv \frac{\varrho_{PS} - \varrho_{Fl}}{\varrho_P - \varrho_{Fl}} = \frac{\dfrac{1 + (V_S/V_P)\,(\varrho_S/\varrho_P)}{1 + V_S/V_P} - \dfrac{\varrho_{Fl}}{\varrho_P}}{1 - \varrho_{Fl}/\varrho_P}$$

$$= \frac{1}{1 + V_S/V_P}\left[1 + \frac{V_S}{V_P}\,\frac{\delta\varrho_S}{\delta\varrho_P}\right]. \qquad [7]$$

Mit der Näherungsgleichung [3a] gilt speziell

$$\frac{\delta\varrho_{PS}}{\delta\varrho_P} \approx \frac{1}{1+V_S/V_P} = \frac{V_P}{V_S+V_P} \equiv \frac{V_P}{V_{PS}},$$

wenn

$$\frac{\delta\varrho_S}{\delta\varrho_P} \ll 1 \approx 0, \qquad [8]$$

wobei man auch das Summenvolumen

$$V_{PS} = V_S + V_P \qquad [9]$$

der solvatisierten Partikel einführen kann. Zum Vorteil der Rechnung für nichtkugelförmige Partikel gereicht es, daß dieses Verhältnis $(\delta\varrho_{PS}/\delta\varrho_P)$ der Dichtedifferenzen *unabhängig von der Partikelform* lediglich von den Verhältnissen (V_S/V_P) der Volumina und $(\delta\varrho_S/\delta\varrho_P)$ der Dichtedifferenzen von Solvathülle und Partikel abhängig ist.

22 Kugelförmige Partikel

220 Allgemein

Für kugelförmige Partikel, die auch nach Anlagerung einer Solvathülle kugelförmig bleiben, ist das Fallgesetz aus dem Gesetz für die nackte Partikel gleich hinzuschreiben. Bekanntlich gilt für die Fallgeschwindigkeit (w_{f0}) einer Kugel im *Stokes*schen Strömungsfeld (vgl. u. a. *J. L. v. Eichborn* in der Fußnote*) angekündigte Abhandlung), wenn ihr Durchmesser mit $(2r)$, die Viskosität des Mediums mit (η) und die Gravitationsbeschleunigung mit (g) bezeichnet werden:

$$w_{fo} = \frac{(2r)^2\,\delta\varrho\cdot g}{18\,\eta} \qquad [10]$$

oder

$$w_{fo} = \frac{[(6/\pi)\,V]^{2/3}\,\delta\varrho\cdot g}{18\,\eta} \qquad [10a]$$

mit dem Volumen (V) der Kugel:

$$V = (\pi/6)\,(2r)^3. \qquad [11]$$

Die Fallgeschwindigkeit (w_{fPSo}) der solvatschichtumhüllten Partikel unterscheidet sich hiervon nur in den Größen V und $\delta\varrho$. Wir können ihren relativen, auf w_{fPo} der nackten Partikel bezogenen Wert einfach als Verhältnis:

$$\frac{w_{fPSo}}{w_{fPo}} = \left(\frac{V_{PSo}}{V_{Po}}\right)^{2/3} \frac{\delta\varrho_{PS}}{\delta\varrho_P} \qquad [12]$$

ansetzen und mit Benutzen von Gl. [6a, 6b, 7] und [9] unter Fortlassen des Symbols o bei V_S und V_P umformen als Funktion von (V_S/V_P) und $(\delta\varrho_S/\delta\varrho_P)$:

$$\frac{w_{fPSo}}{w_{fPo}} = \frac{1}{(1+V_S/V_P)^{1/3}}\left[1+\frac{V_S}{V_P}\,\frac{\delta\varrho_S}{\delta\varrho_P}\right]. \qquad [13]$$

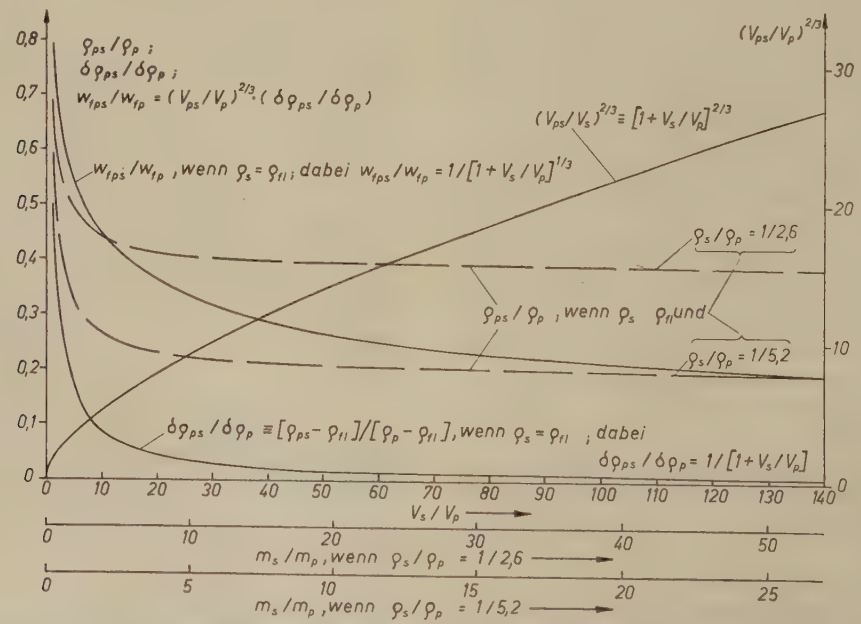


Abb. 2. Einfluß des Volumenverhältnisses (V_S/V_P) von solvatschichtumhüllten Partikeln mit dem Solvathüllenvolumen (V_S) und Partikelvolumen (V_P) auf Verhältnis der Dichten (ϱ_{PS}/ϱ_P) und der Dichtedifferenz $(\delta\varrho_{PS}/\delta\varrho_P)$ gegenüber der Dichte (ϱ_{Fl}) des Suspensionsmediums von mittlerer Dichte (ϱ_{PS}) der solvatisierten Partikel und Dichte (ϱ_P) der nackten Partikel, sowie auf das Fallgeschwindigkeitsverhältnis (w_{fPS}/w_{fP}) der solvatisierten und der nackten Partikel, wenn die Dichte (ϱ_S) der Solvatschicht gleich derjenigen des fluiden Mediums, $\varrho_S = \varrho_{Fl}$. Zum Vergleich ist noch die Funktion $(V_{PS}/V_P)^{2/3} = (1+V_S/V_P)^{2/3}$ eingetragen, rechter Ordinatenmaßstab (!). Als weitere Abszissenmaßstäbe dienen neben V_S/V_P die Massenverhältnisse m_S/m_P, unter bestimmten Annahmen für das Dichteverhältnis ϱ_S/ϱ_P

221. Solvathülle von gleicher Dichte wie Suspensionsmedium

Mit Näherungsgleichung [3a] hat man anstelle von Gl. [13] speziell die universelle, d. h. von allen 3 Dichtedifferenzen unabhängige Funktion

$$\frac{w_{fPSo}}{w_{fPo}} = \frac{1}{(1 + V_S/V_P)^{1/3}} \equiv \left(\frac{V_{PS}}{V_P}\right)^{1/3},$$

wenn

$$\delta\varrho_S/\delta\varrho_P \ll 1 \approx 0. \qquad [14]$$

In Abb. 2 sind für $\varrho_S = \varrho_{Fl}$ die Verhältnisse (ϱ_{PS}/ϱ_P), wenn $\varrho_{Fl}/\varrho_P = 1/2{,}6$ und $1/5{,}2$, Verhältnisses $\delta\varrho_{PS}/\delta\varrho_P$ wird bei höheren Werten V_S/V_P durch den ständigen Anstieg von $(V_{PS}/V_P)^{2/3} = (1 + V_S/V_P)^{2/3}$ weitgehend kompensiert. Wenn $\varrho_S \approx \varrho_{Fl}$, nimmt jedoch das Verhältnis w_{fPS}/w_{fP} mit $V_S/V_P \to \infty$ ständig ab auf $w_{fPS}/w_{fP} \to 0$.

222 Solvathülle von etwas größerer Dichte als wie das Suspensionsmedium

Anstelle der ständigen Abnahme $w_{fPS}/w_{fP} \to 0$ mit wachsendem Volumenverhältnis (V_S/V_P) tritt ein mehr und mehr an kleinere Werte V_S/V_P heranrückendes Minimum,

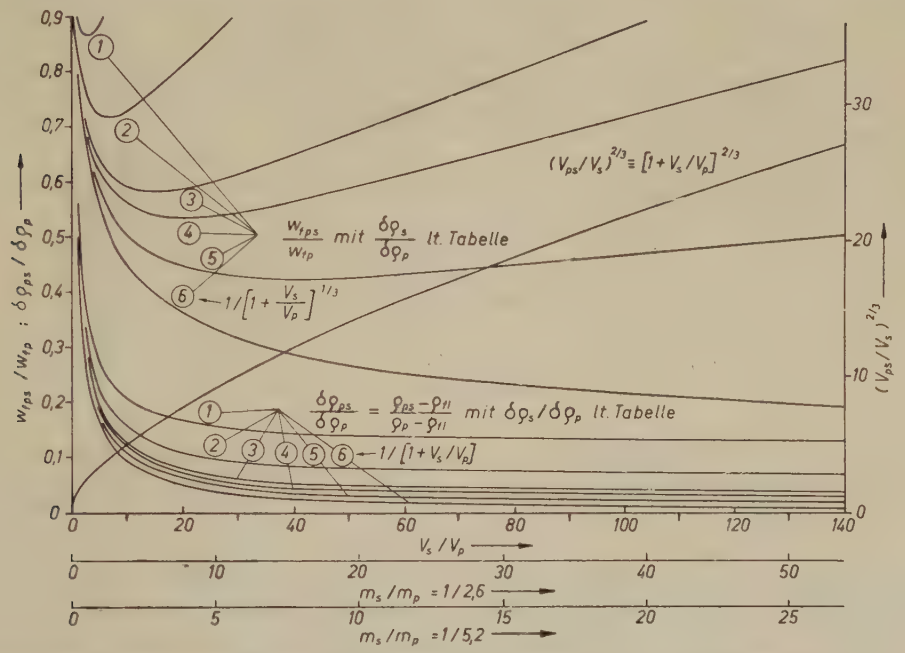


Abb. 3. Einfluß des Volumenverhältnisses (V_S/V_P) wie Abb. 2, wenn Dichte der Solvatschicht und des Mediums laut Tab. zum Diagramm voneinander verschieden sind

	$\frac{\varrho_S}{\varrho_{Fl}}$	$\frac{\varrho_P}{\varrho_{Fl}}$	$\frac{\varrho_S - \varrho_{Fl}}{\varrho_P - \varrho_{Fl}} \equiv \frac{\delta\varrho_S}{\delta\varrho_P}$
(1)	1,2	2,6	0,125
(2)	1,1	2,6	0,0625
(3)	1,05	2,6	0,03125
(4)	1,1	5,2	0,0238
(5)	1,05	5,2	0,0119
(6)	1,0	beliebig	0

sowie $\delta\varrho_{PS}/\delta\varrho_P = 1/(1 + V_S/V_P)$, $[V_{PS}/V_P]^{2/3}$ und $w_{fPS}/w_{fP} = (1/(1 + V_S/V_P))^{1/3}$ bei kugelförmigen Partikeln als Funktion von (V_S/V_P) aufgetragen und sind die Abzissenmaßstäbe für (m_S/m_P) in den angenommenen Zahlenverhältnissen (ϱ_{Fl}/ϱ_P) zusätzlich angegeben.

Die Fallgeschwindigkeit sinkt bereits bei $V_S/V_P = 7{,}5$ auf $^1/_2$, jedoch erst bei $V_S/V_P = 60$ auf $^1/_4$ der ursprünglichen Fallgeschwindigkeit. Der zu Anfang sehr steile Abfall des dessen Tiefe immer geringer wird, je größer die Differenz $(\delta\varrho_S)$ von Dichte der Solvathülle und des Suspensionsmediums wird. In Abb. 3 sind für die bisher angenommenen 2 Verhältnisse (ϱ_P/ϱ_{Fl}) und für 3 verschiedene, von 1 nur wenig abweichende Verhältnisse (ϱ_S/ϱ_{Fl}) je 5 Funktionen $(\delta\varrho_{PS}/\delta\varrho_P)$ bzw. (w_{fPS}/w_{fP}) vs. (V_S/V_P) neben den universellen 2 Funktionen dieser Größen von V_S/V_P bei $(\varrho_S/\varrho_{Fl}) \approx 1$ dargestellt.

Es fällt auf, daß eine kleine Änderung des Wertes (ϱ_S/ϱ_{Fl}) um 5% von annähernd gleichem Einfluß auf die Lage dieser Funktionen ist wie eine viel größere Änderung von (ϱ_P/ϱ_{Fl}) um 100%. Man vergleiche die Lage der Kurven 3 und 4 mit dem großen Unterschied von 2,6 und 5,2 des Dichteverhältnisses (ϱ_P/ϱ_{Fl}) zur Kurve 2 einerseits und Kurve 5 andererseits. Kurven 3 und 4 liegen trotz des großen Unterschiedes der Parametergröße (ϱ_P/ϱ_{Fl}) deshalb nahe beieinander, weil die geringfügige Anhebung von (ϱ_S/ϱ_{Fl}) von 1,05 auf 1,1 gegenüber Kurve 3 die Kurve 4 so stark über Kurve 5 mit demselben Wert von $(\varrho_P/\varrho_{Fl}) = 5{,}2$ anhebt.

Bei dem weniger weiten Verhältnis $(\varrho_P/\varrho_{Fl}) = 2{,}6$ liegen die Kurven 2 mit dem Wert $(\varrho_S/\varrho_{Fl}) = 1{,}1$ bereits erheblich über den Kurven 3 bis 5. Das Minimum nähert man sich gemäß Gl. [7] bzw. Gl. [13] den universellen beiden Kurven 6 nach Gl. [8] bzw. Gl. [14].

Die Abweichungen der Kurven 3 bis 5 von 6 sind für das Verhältnis der Dichtedifferenzen nach Gl. [7] noch gering, sie werden jedoch für das Verhältnis der Fallgeschwindigkeiten wegen des Faktors $(1 + V_S/V_P)^{2/3}$ auf der rechten Seite von Gl. [12] mit zunehmendem Wert von V_S/V_P rasch größer, auch bei so kleinen Werten von $(\delta\varrho_S/\delta\varrho_P)$ wie ca. 0,012, 0,024 und 0,031.

23 Nichtkugelförmige Partikel

230 Allgemeines zum Umströmungswiderstands- und Fallgesetz von Scheiben und Stäben

Das Widerstandsgesetz für Rotationsellipsoide, welches im Bereich der *Stokes*schen

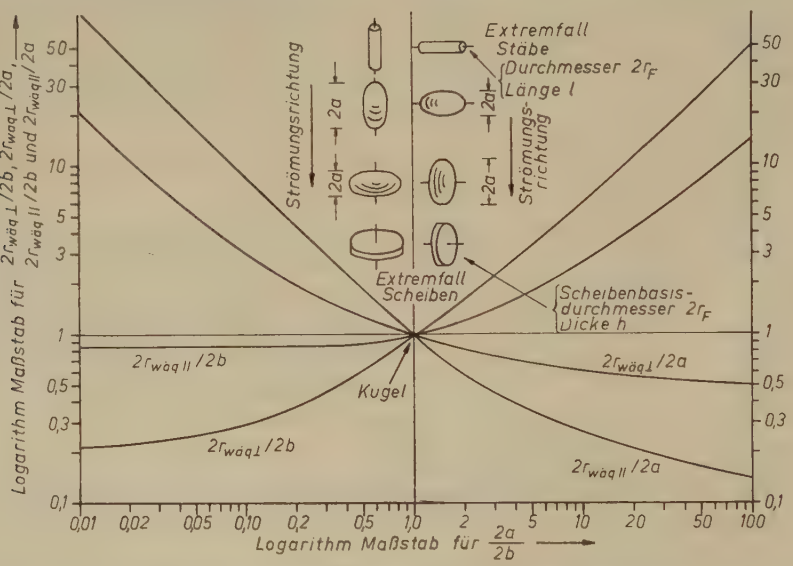


Abb. 4. Widerstandsäquivalente Kugeldurchmesser ($2r_{wäq}$) für Rotationsellipsoide [nach den Formeln von *Oberbeck* und *Gans*, frei nach *C. N. Davies* (1947) Darstellung]. – In der Mitte des Diagramms sind die Beziehungen zu Scheiben und Stäben symbolisch dargestellt. *Ordinate*: Verhältnisse der für parallel bzw. senkrecht zur Strömungsrichtung orientierte Rotationsachsen geltenden Durchmesser ($2r_{wäq}$) von Kugeln gleichen Umströmungswiderstandes zur Länge (2b) des quer zur Strömungsrichtung orientierten Durchmessers des zweiachsigen Ellipsoides bzw. zur Länge (2a) des längs der Strömungsrichtung orientierten Durchmessers (Indexsymbole $\perp$ und $\parallel$). – *Abszisse*: Verhältnis der wie vorstehend definierten Durchmesserlängen (2a/2b)

der Fallgeschwindigkeit geht nur noch bis zum 0,72-fachen Betrag der Fallgeschwindigkeit der nackten Partikel. Der Effekt der Fallgeschwindigkeitsminderung durch Solvathüllen ist zwar auf jeden Fall größer, wenn das Dichteverhältnis (ϱ_P/ϱ_{Fl}) z. B. um 100% vergrößert wird. Aber Vergrößerungen des Verhältnisses (ϱ_S/ϱ_{Fl}) um 5 bis 10% können diesen Unterschied bereits wieder aufheben.

Zusammenfassend kann man diese gegenläufigen Einflüsse durch einen Vergleich der Verhältnisse der Dichtedifferenzen

$$\frac{\delta\varrho_S}{\delta\varrho_P} \equiv \frac{\varrho_S - \varrho_{Fl}}{\varrho_P - \varrho_{Fl}} = \frac{\varrho_S/\varrho_{Fl} - 1}{\varrho_P/\varrho_{Fl} - 1} \qquad [15]$$

darstellen, deren Zahlenwerte in der 3. Spalte der Tabelle zu Abb. 3 angegeben sind. Mit relativer, auf die Differenz $(\varrho_P/\varrho_{Fl}) - 1$ zu beziehender Verringerung des Zählers der rechten Seite von Gl. [15] auf Null

$$\varrho_S/\varrho_{Fl} - 1 \to 0 \qquad [16]$$

viskositätsbestimmenden Strömungsfelder aus der theoretischen Physik seit Jahrzehnten zur Verfügung steht, ist eigenartigerweise in der staubtechnischen Literatur weitgehend unbekannt geblieben. Nach Vorschlag des Verf. [s. Fußnote*) angekündigte Abhandlung] sollte man alle kompakt geformten Partikel wie bisher durch ihre „äquivalenten Kugeln" ersetzen. Falls plättchen- oder stäbchenförmige Partikel vorliegen, sollte man diese jedoch als kreiszylindrische Scheiben oder Stäbe behandeln und näherungsweise als Widerstands- und als Fallgesetz der „äquivalenten Scheiben" bzw. „Stäbe" die entsprechenden Gesetze für abgeplattete bzw. gestreckte Rotationsellipsoide von gleichem Kreisdurchmesser

(Scheiben- bzw. Stabstirnflächendurchmesser $2r_F$) und gleicher Scheibendicke (h) wie der kurze Durchmesser des abgeplatteten bzw. gleicher Stablänge (l) wie der lange Durchmesser des gestreckten Ellipsoides anwenden. In Anlehnung an die Unabhängigkeit oder geringe Änderung des Verhältnisses ($2r_F/2r_{wäq}$) des Scheibendurchmessers ($2r_F$) zum „widerstandsäquivalenten Kugeldurchmesser“ ($2r_{wäq}$) bei Scheiben wird aus praktischen Gründen vorgeschlagen, die Entsprechung

Scheibe ≙ plattes Rotationsellipsoid für $h/2r_F < 1/3$

bzw.

Stab ≙ gestrecktes Rotationsellipsoid für $2r_F/h < 1/3$

gelten zu lassen und die Partikel zu behandeln als etwa „kugelförmig“, wenn

$$1 > h/2r_F > 1/3 \text{ bzw. } 1 > l/2r_F > 1/3\,. \qquad [17]$$

Die Komplizierungen solcher Äquivalentscheiben- bzw. -stab-Rechnungen gegenüber den Äquivalentkugel-Rechnungen, die bei Formen außerhalb der Ungleichungen [17] zunehmend falsch werden, sind nicht sehr arg. Wenn man es nicht mit extrem weiten Verhältnissen $h/2r_F$ bzw. $2r_F/e$ zu tun hat, die etwa mehr als eine Zehnerpotenz ausmachen, bleibt auch der Unterschiedsspielraum im Strömungswiderstand infolge unbekannter Orientierung der Partikel zur Strömungs- bzw. Sedimentationsrichtung gering.

Als eine Komplizierung bleibt im wesentlichen nur, daß man Annahmen, Schätzungen oder Messungen über die Längenverhältnisse benötigt, die in den Ungleich. [17] vorkommen. Die Umrechnung zwischen diesen Längen bzw. je einer dieser Längengrößen und dem jeweils die Scheiben- oder Stabform kennzeichnenden Längenverhältnis und dem dieser Partikelabmessung und -form äquivalenten Kugeldurchmesser ist an Hand von Diagrammen recht einfach. Solche wurden vom Verf. in der eingangs in Fußnote*) angekündigten Abhandlung erläutert und größtenteils neu aufgestellt[11]). Es ist die Äqui-

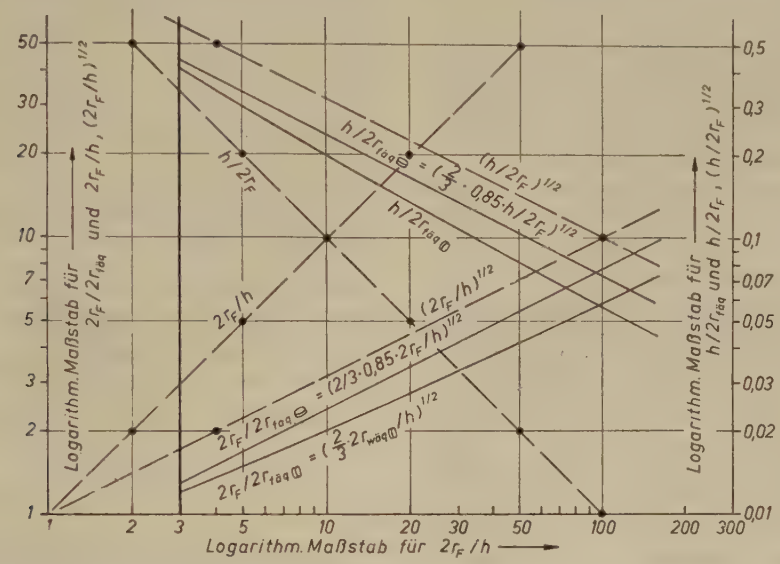


Abb. 5. Fallgeschwindigkeitsäquivalente Kugeldurchmesser ($2r_{fäq}$) für kreiszylindrische Scheiben. – Die Scheiben sind für Basisdurchmesser/Dicke-Verhältnisse ($2r_F/h$) $\gtrsim 3$ als sehr flache Rotationsellipsoide mit der langen Achse $2r_F$ und der kurzen Achse h strömungstheoretisch, jedoch als flache Kreiszylinder volumen- bzw. gewichtsmäßig behandelt. Im logarithmisch-logarithmischen Koordinatennetz sind als *Ordinaten* auf der *linken* Achse abgetragen die Verhältnisse (Basisdurchmesser/Durchmesser der Kugel gleicher Fallgeschwindigkeit) = ($2r_F/2r_{fäq}$), bei mit ihrer Basisfläche quer bzw. längs zur Fallrichtung sedimentierenden Scheiben (Indexsymbole – und |), sowie die Ordinaten der Geraden $\log(2r_F/h)$ und $\log[(2r_F/h)^{1/2}]$. Als *Ordinaten rechts* sind die entsprechenden Verhältnisse mit der Dicke (h) der Scheibe anstelle von $2r_F$ als Zähler abgetragen. Als *Abszissen* sind die Werte des Verhältnisses ($2r_F/h$) logarithmisch abgetragen. Die Formeln der interessierenden Funktionen sind z. T. angeschrieben. Das Verhältnis ($2r_{wäq}/h$) ist aus Abb. 4 zu gewinnen

valenz in Bezug auf Umströmungswiderstand („widerstandsäquivalenter Durchmesser“ $2r_{wäq}$) und in Bezug auf Fallgeschwindigkeit („fallgeschwindigkeitsäquivalenter Durchmesser“ $2r_{fäq}$) wohl zu unterscheiden[12]).

In den Abb. 4 und 5 sind zwei jener Diagramme wiedergegeben. Abb. 4 gibt die Funktionen zwischen den Verhältnissen ($2r_{wäq}/2$b) der widerstandsäquivalenten Kugeldurchmesser von Rotationsellipsoiden und deren Durchmesser (2b), welcher quer zur Strömungsrichtung steht, oder zwischen den Verhältnissen ($2r_{wäq}/2$a), wobei (2a) der Durchmesser ist, welcher parallel zur Strömung liegt, und dem Verhältnis

[11]) Nach einer Abhandlung von *C. N. Davies* (1947), welcher auf die Ellipsoidströmungsformeln nach *Oberbeck* und nach *R. Gans* (1911, 1928), speziell für Rotationsellipsoide, hingewiesen hatte, jedoch nur das Widerstandsgesetz diskutierte und graphisch darstellte.

[12]) Zum Unterschied zwischen „widerstandsäquivalentem Kugeldurchmesser“ ($2r_{wäq}$) und „fallgeschwindigkeitsäquivalentem Kugeldurchmesser“ ($2r_{fäq}$) vgl. Fußnote 1 und die in Fußnote*) eingangs angekündigte Abhandlung.

(2a/2b) dieser beiden Durchmesser. Je nachdem, ob die Orientierung der Scheiben bzw. der Stäbe mit ihren Rotationsachsen quer oder parallel zur Strömungsrichtung, haben (2b) und (2a) verschiedene Bedeutung als Durchmesser ($2r_F$) oder Dicke (h) bzw. Länge (l). Das ist in der Mitte der Abb. oben symbolisch dargestellt, wo links die Parallelorientierungen der Rotationsachsen, rechts die Querorientierungen der Rotationsachsen von Stäben, gestreckten und flachen Rotationsellipsoiden und Scheiben skizziert sind. Der widerstandsäquivalente Kugeldurchmesser ($2r_{wäq}$) erhält je nach Orientierung der Rotationsachse senkrecht ($\perp$) zur Strömungsrichtung bzw. parallel ($\parallel$) zur Strömungsrichtung das Indexsymbol $_\perp$ bzw. $_\parallel$.

Im folgenden Abschnitt befassen wir uns nur mit scheibenförmigen Partikeln. Man beachte, daß strömungstechnisch einer „$\perp$-Orientierung von Scheiben" (nämlich von Scheibenebenen) eine „$\parallel$-Orientierung von Rotationsachsen" und von Stäben (nämlich von Stabachsen) entspricht, sowie umgekehrt.

Die wesentliche Vereinfachung unseres Näherungsverfahrens mit Äquivalentscheiben oder -stäben anstelle von Äquivalent-Rotationsellipsoiden, wenn man vom Umströmungswiderstandsgesetz zum Fallgesetz übergeht, besteht darin, daß das Rechnen mit Kreiszylindervolumina statt mit Ellipsoidvolumina die einfache Abhängigkeit der Äquivalentdurchmesser von den Kennlängen $2r_F$, h bzw. l bzw. bloß von deren Verhältnissen $(h/2r_F)$ bzw. $(2r_F/l)$ erhalten läßt. Jener Übergang zum Fallgesetz vollzieht sich in üblicher Weise durch Gleichsetzen des Umströmungswiderstandes mit dem um den Auftrieb verminderten Gewicht der Partikel.

In Abb. 5 sind zur Anwendung bei plättchenförmigen Partikeln die Verhältnisse $(2r_F/2r_{fäq})$ und $(h/2r_{fäq})$, und zwar für Quer- bzw. Längsorientierung der Scheiben (-ebenen) zur Sedimentationsrichtung mit den Indexsymbolen – bzw. $_|$ als Funktionen des Formverhältnisses $(2r_F/h)$ für Werte $(2r_F/h) > 3$ aufgetragen. Gestrichelt sind außerdem zum Vergleich die Funktionen $(2r_F/h)^{+1}$, $(2r_F/h)^{-1}$, $(2r_F/h)^{+1/2}$, $(2r_F/h)^{-1/2}$ eingetragen. Sie sind im logarithmisch-logarithmischen Koordinatennetz sämtlich gerade Linien.

Für Querorientierung der Scheiben (-ebenen) sind (oberhalb des Wertes $(2r_F/h) = 3$ der Abszissengröße[13]) die Funktionen $\log(h/2r_{fäq})$ und $\log(2r_F/2r_{fäq})$ vs. $\log(2r_F/h)$ gleichfalls gerade Linien. Die Formeln, aus welchen zugleich hervorgeht, daß es sich um Parallelen zu den Geraden $\log((2r_F/h)^{+1/2})$ und $\log((2r_F/h)^{-1/2})$ handelt, sind an jene Parallelen angeschrieben. Als Faustformel kann man sich merken:

$$2r_F/2r_{fäq-} = (2/3 \cdot 0{,}85 \cdot 2r_F/h)^{1/2} \approx 0{,}755\,(2r_F/h)^{1/2}. \quad [18]$$

Speziell

$$2r_F/2r_{fäq} \approx 1{,}32 \text{ bei } 2r_F/h = 3. \quad [18a]$$

[13]) Für das Gebiet $2r_F/h < 3$ werden diese Funktionen sinnlos, weil mit $2r_F/h \to 1$ als Grenzfall des Zylindervolumens nicht das Kugelvolumen herauskommt, somit die näherungsweise Entsprechung Scheibe $\triangleq$ flaches Rotationsellipsoid weder volumenmäßig noch strömungswiderstandsmäßig mehr erlaubt ist.

Für Längsorientierung der Scheiben(-ebenen lautet die entsprechende Formel[14])

$$2r_F/2r_{fäq|} = (2/3 \cdot 2r_{wäq|}/h)^{1/2}. \quad [19]$$

Der Abb. 4 kann man für den Verlauf dieser Funktionen noch entnehmen:

$$2r_{wäq\parallel}/2b \to \text{const} \approx 0{,}85 \text{ für } 2a/2b < 0{,}33 \quad [20]$$

$$2r_{wäq\perp}/2a \to \text{const} \approx 0{,}5 \text{ für } 2a/2b > 50. \quad [21]$$

Bei Einführung der Indexsymbole für Orientierung der Scheibenebene anstelle der Symbole für Orientierung der Rotationsachse und der Größen $2r_F$ und h anstelle von 2a und 2b gelten die Entsprechungen:

$$2r_{wäq\parallel}/2b \triangleq 2r_{wäq-}/2r_F \text{ (Scheibenebene quer)}, \quad [22]$$

weil 2b den quer zur Strömungsrichtung stehenden Durchmesser des Äquivalent-Ellipsoides bedeutet, und

$$2r_{wäq\perp}/2a \triangleq 2r_{wäq|}/2r_F \text{ (Scheibenebene längs)}, \quad [23]$$

weil 2a den parallel zur Strömungsrichtung liegenden Durchmesser bedeutet. sowie

$$2a/2b \triangleq h/2r_F, \text{ bei – Lage der fallenden Scheibe}, \quad [24]$$

$$2a/2b \triangleq 2r_F/h, \text{ bei } | \text{ Lage der fallenden Scheibe}. \quad [25]$$

Mit den Entsprechungen [22] bis [25] schreiben sich die Beziehungen [20] und [21] für fallende Scheiben:

$$2r_{wäq-}/2r_F \to \text{const} \approx 0{,}85 \text{ für } h/2r_F < 0{,}33 \quad [26]$$

und

$$2r_{wäq|}/2r_F \to \text{const} \approx 0{,}5 \text{ für } 2r_F/h > 50 \quad [27]$$

oder $h/2r_F < 0{,}02$.

Von der Beziehung [26] wurde bereits zur Aufstellung der Formel Gl. [18] Gebrauch gemacht, weshalb in ihr die Größenverhältnisse $2r_{wäq}/2r_F$ oder $2r_{wäq}/h$ nicht mehr vorkommen. Formt man die Beziehung [27] für Anwendung auf Formel Gl. [19] um:

$$2r_{wäq|}/h = (2r_{wäq|}/2r_F)\,(2r_F/h) \to \text{const}\,(2r_F/h)$$

$$\approx 0{,}5\,(2r_F/h), \text{ für } \frac{2r_F}{h} > 50, \quad [27a]$$

so erkennt man, daß nach Gl. [19]

$$2r_F/2r_{fäq|} \to (2/3 \cdot 0{,}5 \cdot 2r_F/h)^{1/2}$$

$$\approx 0{,}58\,(2r_F/h)^{1/2}, \text{ für } \frac{2r_F}{h} > 50, \quad [28]$$

daß also auch für in Richtung ihrer Ebene fallende Scheiben mit extremerem (Durchmesser/Dicken-)Verhältnis $(2r_F/h)$, wie auch

[14]) Die allgemeine Formel für Quer- oder Längsorientierung lautet:

$$2r_F/2r_{fäq+} = (2/3 \cdot (2r_{wäq+}/2r_F) \cdot (2r_F/h))^{1/2}.$$

Sie ist leicht durch definitionsmäßiges Gleichsetzen der Fallgeschwindigkeit (w_{fo}) der fallgeschwindigkeitsäquivalenten Kugel nach Gl. [10] und der Fallgeschwindigkeit (w_{f+}) abzuleiten. Diese ergibt sich ihrerseits durch den oben vereinbarten Übergang vom Widerstandsgesetz von Rotationsellipsoiden zum Fallgesetz von Scheiben (bzw. Stäben) mit kreiszylindrischer Form, deren Volumenformel man für das Volumen flacher (bzw. gestreckter) Rotationsellipsoide benutzt, vgl. die eingangs in Fußnote*) angekündigte Abhandlung.

dem Verlauf der Geraden log $(2r_F/2r_{\text{fäq}|})$ in Abb. 5 zu entnehmen, das Verhältnis $2r_F/2r_{\text{fäq}|}$ der Wurzel $(2r_F/h)^{1/2}$ aus jenem Verhältnis proportional wird.

Als Faustformel kann man sich unter Beachtung von Beziehung [28] merken:

$$(2/3 \cdot 0{,}73 \cdot 2r_F/h)^{1/2} < 2r_F/2r_{\text{fäq}|} \rightarrow (2/3 \cdot 0{,}5 \cdot 2r_F/h)^{1/2}$$
$$\text{für} \quad 3 < 2r_F/h \quad \rightarrow 50 \rightarrow \infty \qquad [29]$$

oder mit Einsetzen der Grenzwerte 3 und 50 von $2r_F/h$

$$1{,}21 < 2r_F/2r_{\text{fäq}} \rightarrow 0{,}58 \cdot 706 = 4{,}1 \rightarrow 0{,}58\,(2r_F/h)^{1/2}. \qquad [29\text{a}]$$

231 Plättchenförmige Partikel mit Solvathüllen

2310 Allgemeines

Mit dem in Abschn. 230 erklärten „widerstandsäquivalenten Kugeldurchmesser" $(2r_{\text{wäq}-})$ für querfallende oder $(2r_{\text{wäq}|})$ für längsfallende Scheiben lautet das Umströmungswiderstandsgesetz für Plättchenpartikel im Fluidum von der Viskosität η:

$$W_+ = 3\pi\,(2r_{\text{wäq}+})\,\eta\,w_{f+}. \qquad [30]$$

Durch Gleichsetzen von W_+ mit dem scheinbaren Gewicht von Scheiben der Dichtedifferenz $(\delta\varrho)$ im Fluidum

$$V\delta\varrho \cdot g = \pi/4 \cdot (2r_F)^2\, h\, \delta\varrho \cdot g \qquad [31]$$

finden wir die Fallgeschwindigkeit (w_{f+}) quer- bzw. längsfallender Scheiben:

$$w_{f+} = \frac{\pi/4 \cdot (2r_F)^2 h \delta\varrho \cdot g}{3\pi \cdot 2r_{\text{wäq}+}\,\eta} = \frac{1}{12}\,\frac{(2r_F)^2\, h\, \delta\varrho \cdot g}{(2r_{\text{wäq}+})\,\eta}. \qquad [32]$$

Anders wie bei Kugelpartikeln mit Solvathüllen in Abschn. 22 können wir nicht ohne weiteres das wachsende Volumen der sich mit einer Solvatschicht umgebenden Partikel in die Formel einführen, um die Fallgeschwindigkeit (w_{f+PS}) solvatisierter quer- oder längsfallender Plättchen auf (w_{f+P}) der betreffenden nackten Partikel zurückzuführen. Wir müssen eine Annahme treffen, wie sich die Solvatschicht aufbaut; ob sie z. B. allseitig gleichmäßig so ansetzt, daß die Form $(2r_F/h) = \text{const}$ bleibt. Statt dessen kann sie z. B. bevorzugt an den Basisflächen ansetzen, so daß $2r_F = \text{const}$ bleibt, bis auf diesen solvatschichtbedeckten Flächen eine solche Schichthöhe aufgebaut ist, daß mit

$$2r_F/h \rightarrow < 3 \rightarrow 1$$

die umhüllten Partikel kugelähnlich werden. Man wird in manchen Stoffpaarungen (so z. B. bei Tonmineral/Wasser) mit einem Wachstum der letzteren Art zu rechnen haben.

2311 Partikelwachstum $2r_F/h = \text{const}$

Das (Durchmesser/Dicken-)Verhältnis, dessen Zahlenwert erhalten bleibt, bestimmt nach Abb. 4 und den Entsprechungsbeziehungen [22] bis [25] eindeutig das Größenverhältnis $(2r_{\text{wäq}-}/2r_F)$ bzw. $(2r_{\text{wäq}|}/2r_F)$ oder zusammengefaßt $(2r_{\text{wäq}+}/2r_F)$. Wir formen daher Gl. [32] um:

$$w_{f+} = \frac{1}{12}\left[\frac{2r_F/h}{2r_{\text{wäq}+}/2r_F}\right] h^2\,\frac{\delta\varrho \cdot g}{\eta} \qquad [33]$$

und stellen fest, daß w_{f+} proportional $h^2\delta\varrho$ wächst, da alle anderen Größen der rechten Seite unverändert bleiben. Daher ändert sich die Fallgeschwindigkeit nach der Gl. [34]:

$$\frac{w_{fPS+}}{w_{fP+}} = \frac{h_{PS}^2}{h_P^2}\,\frac{\delta\varrho_{PS}}{\delta\varrho_P},$$

wenn

$$\frac{2r_{FPS}}{h_{PS}} = \frac{2r_{FP}}{h_P}, \qquad [34]$$

und wir können durch Einführen des Volumens der einander ähnlich bleibenden Kreiszylinderscheiben mit der wachsenden Dicke h (vgl. Gl. [31]):

$$V = \pi/4 \cdot (2r_F/h)^2\, h^3 \qquad [35]$$

das Verhältnis $(h_{PS}/h_P)^2$ auf das Verhältnis $(V_{PS}/V_P)^{2/3}$ zurückführen. Damit resultiert *dieselbe* Formel Gl. [12] wie bei Kugelpartikeln:

$$\frac{w_{fPS+}}{w_{fP+}} = \left(\frac{V_{PS}}{V_P}\right)^{2/3}\,\frac{\delta\varrho_{PS}}{\delta\varrho_P},$$

wenn

$$\frac{2r_{FPS}}{h_{PS}} = \frac{2r_{FP}}{h_P} \qquad [36]$$

bzw. analog Gl. [13]:

$$\frac{w_{fPS+}}{w_{fP+}} = (1 + V_S/V_P)^{-1/3}\left[1 + \frac{V_S}{V_P}\frac{\delta\varrho_S}{\delta\varrho_P}\right],$$

wenn

$$\frac{2r_{FPS}}{h_{PS}} = \frac{2r_{FP}}{h_P}, \qquad [37]$$

und speziell, wenn nach Näherungsgleichung [3a] $\delta\varrho_S/\delta\varrho_P \approx 0$,

$$\frac{w_{fPS+}}{w_{fP+}} = (1 + V_S/V_P)^{-1/3} = (V_{PS}/V_P)^{-1/3},$$

wenn

$$\frac{2r_{FPS}}{h_{PS}} = \frac{2r_{FP}}{h_P}$$

und

$$\delta\varrho_S/\delta\varrho_P \ll 1 \approx 0. \qquad [37\text{a}]$$

Die Kurven der Abb. 2 und 3 gelten also auch für plättchenförmig einander ähnlich bleibende Partikel mit Solvathüllen.

2312 Partikelwachstum $2r_F$ = const.

Falls der Durchmesser $2r_F$ erhalten bleibt, d. h. die Plättchenpartikel nur der Dicke nach wachsen, so formt man Gl. [22] zweckmäßig um:

$$w_{f+} = \frac{1}{12}\left[\frac{2r_F}{2r_{wäq+}}\right] 2r_F \cdot h \frac{\delta\varrho \cdot g}{\eta} . \qquad [38]$$

Hier ist der in eckige Klammern gesetzte Faktor im Bereich $2r_F/h > 3$ ein von $2r_F/h$, d. h. wegen $2r_F$ = const auch von h nur schwach oder gar nicht abhängender Faktor. Bei Scheiben(-ebenen)-Querlage zur Fallrichtung hat man (vgl. Beziehung [26], Abschn. 230):

$$\frac{2r_F}{2r_{wäq-}} = \frac{1}{0{,}85} ,$$

für

$$\infty > 2r_F/h > 3 , \qquad [39]$$

bei Längslage (vgl. Beziehungen [27], [29]):

$$\frac{2r_F}{2r_{wäq|}} = \frac{1}{0{,}50} \cdots \frac{1}{0{,}73} ,$$

für

$$\infty \to 50 > 2r_F/h > 3 . \qquad [40]$$

Die Fallgeschwindigkeit ändert sich bei Querlage nach der Gl. [41]:

$$\frac{w_{fPS-}}{w_{fP-}} = \frac{h_{PS}}{h_P}\frac{\delta\varrho_{PS}}{\delta\varrho_P} ,$$

für

$$(2r_F/h)_{PS} > 3 ,$$

wenn

$$2r_{FPS} = 2r_{FP} , \qquad [41]$$

bzw. bei Längslage der Plättchen nach der Gl. [42]:

$$\frac{w_{fPS|}}{w_{fP|}} = \frac{[2r_F/2r_{wäq|}]_{PS}}{[2r_F/2r_{wäq|}]_P}\frac{h_{PS}}{h_P}\frac{\delta\varrho_{PS}}{\delta\varrho_P} ,$$

für

$$(2r_F/h)_{PS} > 3 ,$$

wenn

$$2r_{FPS} = 2r_{FP} . \qquad [42]$$

Führt man nach Gl. [31] anstelle von h das Volumen V ein und drückt man V_{PS}/V_P, sowie nach Gl. [7] von Abschn. 21 das Dichtedifferenzverhältnis durch das Volumenverhältnis (V_S/V_P) aus, so folgt für die rechten Seiten der Gl. [41] und [42] die Umformung:

$$\frac{h_{PS}}{h_P}\frac{\delta\varrho_{PS}}{\delta\varrho_P} = \frac{V_{PS}}{V_P}\frac{1}{1+V_S/V_P}\left[1+\frac{V_S}{V_P}\frac{\delta\varrho_S}{\delta\varrho_P}\right]$$
$$= 1 + \frac{V_S}{V_P}\frac{\delta\varrho_S}{\delta\varrho_P} . \qquad [43]$$

Falls die Solvatschichtdicke (ϱ_S) größer als die Dichte (ϱ_{Fl}) des Fluidums, $\delta\varrho_S > 0$, so nimmt für querfallende Plättchenpartikel das Fallgeschwindigkeitsverhältnis Gl. [41] hiernach mit dem Volumen einer nur der Dicke nach wachsenden Solvathülle ständig zu, es gibt kein Minimum wie bei Kugelpartikeln oder formähnlich wachsenden Plättchen. Falls $\delta\varrho_S = 0$, wird die Fallgeschwindigkeit *überhaupt nicht* beeinflußt.

Für längsfallende Plättchen tritt noch der erste Faktor der rechten Seite von Gl. [42] ins Spiel. Der Nenner und der dem Nenner gleiche größte Zähler dieses Faktors hängen vom Ausgangsverhältnis $(2r_F/h)_P$ der nackten Partikel ab. Sie liegen konstant zwischen 1/0,50 und 1/0,73, während allein der Zähler mit wachsender Dicke h_{PS} sich ändert, auf 1/0,73 bei $(2r_F/h)_{PS} = 3$ abnimmt.

Jener Faktor nimmt also vom Wert 1 auf einen von $(2r_F/h)_P$ abhängenden Wert ab, der im Minimum (1/0,73)/(1/0,50) beträgt:

$$\frac{[2r_F/2r_{wäq|}]_{PS}}{[2r_F/2r_{wäq|}]_P} = 1 \cdots \frac{1/0{,}73}{1/0{,}50} = 1 \cdots 0{,}586 ,$$

für

$$\frac{2r_{FPS}}{h_{PS}} > 50 \cdots \frac{2r_{FPS}}{h_{PS}} > 3 . \qquad [44]$$

So ändern sich, wenn als Beispiel am Anfang $2r_F/h)_P = 10$ gewählt wird, mit wachsendem Verhältnis (V_S/V_P) des Solvathüllenvolumens zum anfänglichen Volumen das Verhältnis $(2r_F/h)_{PS}$ und der Faktor Gl. [44] gemäß folgender Tab. 1, in welcher von der Umformung

$$\frac{2r_{FPS}}{h_{PS}} = \frac{2r_{FP}}{h_P}\frac{h_P}{h_{PS}} = \frac{2r_{FP}}{h_P}\frac{V_P}{V_{PS}} = \frac{2r_{FP}}{h_P}\frac{1}{1+V_S/V_P} ,$$

wenn

$$2r_{FPS} = 2r_{FP} , \qquad [45]$$

Gebrauch gemacht ist:

Tabelle 1

Änderung des (Durchmesser/Dicken)-Verhältnisses und des Verhältnisses (Plättchendurchmesser/widerstandsäquivalenter Kugeldurchmesser) solvatisierter, in Längslage fallender Plättchenpartikel, mit dem Volumenverhältnis (Solvathülle/Partikel), wenn die Solvatschicht bis zu „kugelähnlicher Form" $(2r_F/h)_{PS} < 3$ nur auf den Plättchenbasisflächen ansetzt. Ausgangsverhältnis $(2r_F/h)_P$ der nackten Partikel gleich 10 angenommen

V_S/V_P	$1/(1+V_S/V_P)$	$(2r_F/h)_{PS} = 2r_{FP}/h_{PS}$	$[2r_F/2r_{wäq\|}]_{PS}/[2r_F/2r_{wäq\|}]_P$
0	1	10,00	$\frac{1/0{,}595}{1/0{,}595} = 1$
1	0,5	5,00	$\frac{1/0{,}670}{1/0{,}595} = 0{,}890$
1,80	0,357	3,57	$\frac{1/0{,}715}{1/0{,}595} = 0{,}834$
2,33	0,300	3,00	$\frac{1/0{,}730}{1/0{,}595} = 0{,}817$

Wird auf den Plättchenbasisflächen eine so dicke Schicht angesetzt, daß $(2r_F/h)_{PS} < 3$ wird, so kann man bei weiterer Volumenzunahme mit kugelartigen Partikeln rechnen. Es schließt in der Gesamtfunktion des Fallgeschwindigkeitsverhältnisses solvatisierter Partikel zur Fallgeschwindigkeit der nackten Partikel (w_{fPS}/w_{fP}) vs. (V_S/V_P) dann die für Kugelpartikel aus Abschn. 22 bekannte Funktion Gl. [12], [13] oder auch Gl. [36], [37] für formähnlich wachsende solvatisierte Partikel an.

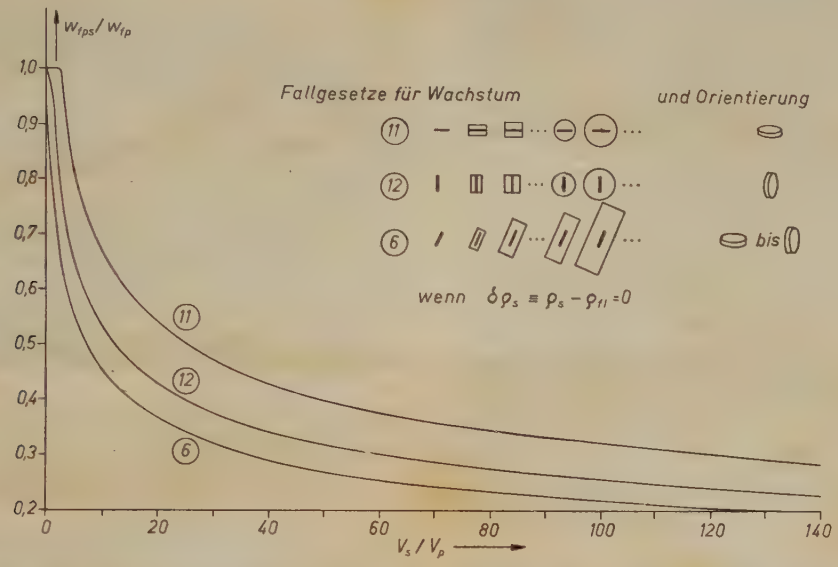


Abb. 6. Einfluß des Volumenverhältnisses (V_S/V_P) von solvatisierten Partikeln auf das Fallgeschwindigkeitsverhältnis (w_{fPS}/w_{fP}) der solvatisierten und der nackten Partikel, analog Abb. 2 und 3, wenn plättchenförmige Partikel nach den symbolisch dargestellten beiden Arten des Volumenwachstums der Solvathülle größer und spezifisch leichter werden. Wenn Solvatschicht bevorzugt zunächst nur auf den Basisflächen angelagert wird, so muß die Orientierung so lange beachtet werden, bis die Partikelform „kugelähnlich" geworden ist (konventionell: Bis $2r_F/h < 3$), wonach das Fallgesetz solvatisierter Kugelpartikel gemäß Abb. 2 und 3 gilt. Es ist wie bei Kurve 6 in Abb. 3 und in Abb. 2 angenommen, daß Solvathülle und fluides Medium gleiche Dichte haben. Kurve 6 Abb. 6 ist identisch mit Kurve 6 Abb. 3. – Für die Kurven 11 und 12 ist eine Annahme über $(2r_F/h)$ der nackten Partikel erforderlich; es wurde dieses Verhältnis hier speziell gleich 10 angenommen

In Gl. [12], [13] sind als Bezugswerte im Nenner der linken Seite jedoch w_{fPS} für $(2r_F/h)_{PS} = 3$ und in den Nennern der rechten Seite V_{PS} bzw. $\delta\varrho_{PS}$ bzw. V_S/V_P für $(2r_F/h)_{PS} = 3$ gemäß der vorstehenden Tab. 1 einzusetzen. Um die entsprechenden Werte für die nackte Partikel einzuführen und die unabhängige Variable (V_S/V_P), formen wir Gl. [12] um:

$$\frac{w_{fPS+,o}}{w_{fPS+(2r_F/h=3)}} = \frac{V_{PS}^{2/3}}{V_{PS(2r_F/h=3)}^{2/3}} \frac{\delta\varrho_{PS}}{\delta\varrho_{PS(2r_F/h=3)}}$$
$$= \left(\frac{V_{PS}}{V_P}\right)^{2/3} \cdot \frac{\delta\varrho_{PS}}{\delta\varrho_P} \left(\frac{V_P}{V_{PS(2r_F/h=3)}}\right)^{2/3} \frac{\delta\varrho_P}{\delta\varrho_{PS(2r_F/h=3)}} \quad [46]$$

und setzen wir nach Tab. 1

$$\frac{V_P}{V_{PS(2r_F/h=3)}} \equiv \frac{1}{1 + V_S/V_{P(2r_F/h=3)}} = 0{,}300,$$

wenn

$$\left(\frac{2r_F}{h}\right)_P = 10, \quad [47]$$

und nach Gl. [7] und Tab. 1

$$\frac{\delta\varrho_P}{\delta\varrho_{PS(2r_F/h=3)}} = \frac{1 + (V_S/V_P)_{(2r_F/h=3)}}{1 + \frac{V_{S(2r_F/h=3)}}{V_P}\frac{\delta\varrho_S}{\delta\varrho_P}} = \frac{3{,}33}{1 + 2{,}33\frac{\delta\varrho_S}{\delta\varrho_P}}, \quad [48]$$

sowie nach Gl. [7] den allgemeinen Ausdruck für $(\delta\varrho_{PS}/\delta\varrho_P)$ in die Gl. [46] ein, woraus sich findet:

$$\frac{w_{fPS+,o}}{w_{fPS+(2r_F/h=3)}} = \frac{1 + (V_S/V_P)(\delta\varrho_S/\delta\varrho_P)}{(1 + V_S/V_P)^{1/3}} \frac{3{,}33^{1/3}}{1 + 2{,}33(\delta\varrho_S/\delta\varrho_P)},$$

wenn $(2r_F/h)_P = 10$. [49]

Um das tatsächlich als Funktion von (V_S/V_P) und $(\delta\varrho_S/\delta\varrho_P)$ gesuchte Fallgeschwindigkeitsverhältnis $(w_{fPS+,o}/w_{fP})$ für den Bereich $(2r_F/h)_{PS} < 3$ zu erhalten, müssen wir noch mit dem bei $(2r_F/h) = 3$ geltenden Verhältniswert $(w_{fPS+}/w_{fP+})_{(2r_F/h=3)}$ multiplizieren. Dieser Wert ergibt sich für querfallende Plättchen nach Gl. [41], [43] und Tab. 1:

$$w_{fPS-(2r_F/h=3)}/w_{fP-} = 1 + \frac{V_{S(2r_F/h=3)}}{V_P}\frac{\delta\varrho_S}{\delta\varrho_P} = 1 + 2{,}33\frac{\delta\varrho_S}{\delta\varrho_P},$$

wenn

$$(2r_F/h)_P = 10\,, \qquad [50]$$

und für längsfallende Plättchen nach Gl. [42], [43] und Tab. 1:

$$w_{fPS\,|\,(2r_F/h\to 3)}\big/w_{fP\,|} = \left(1 + 2{,}33\,\frac{\delta\varrho_S}{\delta\varrho_P}\right) 0{,}817,$$

wenn

$$(2r_F/h)_P = 10\,. \qquad [51]$$

Wir erhalten schließlich als die Funktion, mit welcher im Bereich $(2r_F/h)_{PS} < 3$ näherungsweise zu rechnen ist, bei zunächst als Plättchen querfallenden, zu kugelartiger Form angewachsenen Partikeln (Multiplikation der rechten Seite von Gl. [49] mit der rechten Seite von Gl. [50]):

$$\frac{w_{fPS-,o}}{w_{fP-}} = 1{,}492 \cdot \frac{1 + (V_S/V_P)\,(\delta\varrho_S/\delta\varrho_P)}{(1 + V_S/V_P)^{1/3}}\,,$$

für

$$(2r_F/h)_{PS} < 3\,,$$

wenn

$$(2r_F/h)_P = 10 \text{ und } 2r_{FPS} = 2r_{FP}$$

für

$$(2r_F/h) > 3\,, \qquad [52]$$

und bei als Plättchen zunächst längsfallenden Partikeln (Multiplikation der rechten Seite von Gl. [49] mit der rechten Seite von Gl. [51]):

$$\frac{w_{fPS|,o}}{w_{fP|}} = 1{,}220 \cdot \frac{1 + (V_S/V_P)\,(\delta_S/\delta_P)}{(1 + V_S/V_P)^{1/3}}\,,$$

für

$$(2r_F/h)_{PS} < 3\,,$$

wenn

$$(2r_F/h)_P = 10 \text{ und } 2r_{FPS} = 2r_{FP}$$

für

$$(2r_F/h) > 3\,. \qquad [53]$$

Im speziellen Fall der Kleinheit von $(\delta\varrho_S/\delta\varrho_P) \ll 1 \approx 0$ ergeben sich wieder universelle Funktionen, indem die Zähler der rechten Seiten der Gl. [52] und [53] konstante Zahlen werden und die Nenner den von den Dichten der Partikel und des Mediums unabhängigen schon für solvatisierte Kugelpartikel bekannten Ausdruck besitzen.

Neben der Kurve 6 für solche Partikel aus Abb. 4 und 5 sind in der Abb. 6 als Kurven 11 und 12 jene beiden neuen Funktionen eingetragen. Sie verlaufen parallel zur Kurve 6 oberhalb des Bereiches von $V_S/V_P = 0$ bis zum Wert ca. 2,33, welcher durch Tab. 1 erfaßt ist. Der Abstand entspricht der willkürlichen Annahme für diese Tabelle über das $(2r_F/h)$-Verhältnis der nackten Partikel. Diese Annahme bestimmt neben den durch die allgemeine Form der Gl. [41] und [42], mit Gl. [43], gegebenen Rahmen auch den speziellen Verlauf unterhalb $V_S/V_P = 2{,}33$ bei längsfallenden Plättchenpartikeln, die nach dem in der Abb. 6 schematisch dargestellten Wachstum kugelähnlich werden. Bei querfallenden Plättchen ist der Zähler der rechten Seite von Gl. [52] von der für längsfallende Partikel zutreffenden speziellen Annahme unabhängig, sein Zahlenfaktor $3{,}33^{1/3}$ liefert den Anschluß des abfallenden Verlaufes der Kurve 11 an die anfängliche Parallele zur Abszissenachse, wo die Fallgeschwindigkeit trotz zunehmender Solvathülle konstant bleibt.

Zusammenfassung

1. Vorbemerkung über Grenzen des *Stokes*schen Einzelkugel-Gesetzes im „*Stokes*schen Bereich" viskositätsbestimmter Partikelumströmung.
   10. Allgemeines
   11. Folgen der „Viskositätskohäsion" von Suspensionen für die Störung der Fallgeschwindigkeit einzelner Partikel.
   12. Mitsedimentierende „Solvathüllen" und ihre Unterscheidbarkeit oder Nichtunterscheidbarkeit von „*Stokes*schen Viskositätshüllen" um Partikel.
2. Beeinflussung des *Stokes*schen Fallgesetzes von kugel- und plättchenförmigen Partikeln durch Anlagerung von Suspensionsmedium.
   20. Allgemeines.
   21. Änderung der Dichtedifferenz Partikel–Medium.
   22. Kugelförmige Partikel.
      220. Allgemein.
      221. Solvathülle von gleicher Dichte wie Suspensionsmedium.
      222. Solvathülle von etwas größerer Dichte als das Medium.
   23. Nichtkugelförmige Partikel.
      230. Allgemeines zum Umströmungswiderstands- und Fallgesetz von Scheiben und Stäben.
      231. Plättchenförmige Partikel mit Solvathüllen.
         2310. Allgemeines.
         2311. Partikelwachstum $2r_F/h$ = const.
         2312. Partikelwachstum $2r_F$ = const.

Schrifttum

Bachmann, D. und *H. Gerstenberg*, Chem. Ing. Techn. **29**, 589 (1957).

Barth, W., Staubbewegungen in Grenzschichten (Sondertagung), VDI-Berichte Bd. 6 (Düsseldorf 1955).

Bischoff, E., Dissertation Freiburg (1958); Kolloid-Z. **168**, 8 (1960); Dtsch. Farben-Z. **13**, 275 (1959).

Burgers, J. M., Proc. Ned. Akad, Wetensch. **44**, 1045, 1177 (1941); **45**, 9, 126 (1942).

Cauer, H., zit. in Z. Aerosolforschg. **5**, 459 (1956).

Davies, C. N., Suppl. Trans. Inst. Chem. Engns. **25**, 25 (1947).

Deryagin, B., Z. Physik **84**, 657 (1933); ders. u. Mitarb., Acta physicochim. URSS **5**, 1 (1936); **10**, 153 (1939); **12**, 182 (1940).

J. L. v. Eichborn, Kolloid-Z. **107**, 107 (1944); **135**, 49 (1954), Strömungsprobleme bei Aerosolen und Aerosolpartikeln: I u. II Z. Aerosolforsch. **3**, 279, 374 (1954); III Maschinenmarkt **61** Nr. 55 (1955), IV Bergbaurundsch. **7**, 237, 295 (1955), V Kolloid-Z. **147**, 65 (1956); Kolloid-Z. **149**, 128 (1956).

Gans, R., Sitz. Akad. Wiss. München **1911**, 191, Ann. Phys. **86**, 654 (1928).

Goetz, A., Physiker-Tagg. Heidelberg 1957 (Mosbach/Baden 1958).

Gregg, S. J., Surface Chemistry (Diskuss.-Tagg. Bordeaux 1947), (London 1949); *S. J. Gregg, F. A. P. Maggs*, Trans. Farad. Soc. **44**, 123 (1948).

Harkins, W. D. und *G. Jura*, J. Chem. Physics **11**, 430 (1943); J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1941 (1946).

Hawksley, P. G. W., Brit. J. Appl. Physics, Suppl. **3**, 1 (1954).

Lehmann, H., Steine-u.-Erden-Tag Aachen 1954), ref. Kolloid-Z. **138**, 109 (1954).

Möller, W., Physik. Zs. **39**, 57 (1938).

Prandtl, L., Führer durch die Strömungslehre (4. Aufl. Braunschweig 1956).

Schlichting, H., Grenzschichttheorie, 4. Aufl. (Karlsruhe 1958).

Simha, R., Kolloid-Z. **76**, 16 (1936).

Stetter, G., Anz. Mathem. Naturwiss. K. Österr. Akad. Wiss. Nr. 10, 131 (1952); Z. Aerosolforschg. **5**, 361 (1956).

Tollert, H., Chem. Ing. Techn. **26**, 141, 270 (1954); weitere Mitt. z. Strömungsdiffusionseffekt zit. in Rheol. Acta **1**, 318 (1958).

Umstätter, H. i. *Heidebroek*, Schmierstoff- u. Lagerfragen (Tagung Dresden 1949), Metallkundl. Ber. **27** (Berlin 1952).

Vinther, E. H. und *M. L. Lasson*, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **14**, 259 (1935).

Wolf, K. L., Theor. Chemie, 4. Aufl. (Leipzig 1956); Physik u. Chemie d. Grenzflächen Bd. I u. II (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1957, 1959). – Ders. u. *R. Wolff* und *E. Bischoff*, Dtsch. Farben-Z. **9**, 377 (1955); **13**, 268 (1959).

Wolff, R., Angew. Chem. **67**, 89 (1955).

Ziegler, E., Dissertat. Aachen, Schriftenreihe d. Zementindustrie, Heft 19 (Düsseldorf 1956).

Diskussion

U. Hofmann (Darmstadt): Haben Sie vielleicht schon den Einfluß der Solvatation auf die Sedimentation im Experiment messen können? Wir haben bisher große Schwierigkeiten gehabt, weil vielfach sich Vorgänge der Agglomeration überlagern.

Schlußwort *J. L. v. Eichborn* (Bonn):

Für Messungen konnten bisher keine Forschungsmittel beschafft werden; die Aufgabenstellung lautete zunächst auf Analyse von Fehlerquellen der Anwendung des *Stokes-Oseen*schen Gesetzes. Einen experimentellen Hinweis geben vermutlich die Beobachtungen am Institut von *H. Lehmann* (s. Fußnote 9). Agglomeration ist eine der ältest bekannten und leider systematisch für diesen Zweck, mit Nutzung grenzflächenkundlicher Arbeitsergebnisse noch viel zu wenig durchforschten „Fehlerquellen", die aber genauer als „Störungsquelle" zu bezeichnen ist, da hier einfach eine Instabilität der Suspension vorliegt.

In der Tat haben z. B. *K. L. Wolf* u. Mitarb., s. zul. *E. Bischoff* (1960), welche von Untersuchungen der Beeinflussung des Sedimentvolumens durch grenzflächenaktive Zusätze ausgehend in den letzten Jahren Sedimentationsvorgänge mit Überlagerung von Agglomerations- und De-Agglomerationsvorgängen studierten, das „völlige Versagen" des *Stokes*schen Gesetzes betont, weil die von ihnen gesuchten Gesetzmäßigkeiten eines Flockungs- und Dispergierungsgleichgewichtes in Pulversuspensionen den Sedimentationsablauf stärker beherrschten. Wenn es nicht gelänge, durch flockungsverhindernde Dispergierzusätze oder reine Flüssigkeiten umgekehrt die Strömungsgesetzmäßigkeiten den Sedimentationsablauf beherrschen zu lassen, könnte es jedoch gar keine brauchbare Sedimentationsanalyse geben.

Die aktuelle Aufgabe der Grenzflächen- und Kolloidkunde in diesem Problemgebiet besteht m. E. darin, die durch manche rein kontinuums-, hydro- und aeromechanisch ausgerichteten Arbeiten, vgl. Übersicht von *Hawksley* (1954), geförderten Einsichten in die notwendigen Erweiterungen des *Stokes-Oseen*schen Einzelkugelgesetzes durch eine strukturelle und den Aufbau der Fluida aus Molekülen mehr berücksichtigende Betrachtung der Sedimentationsströmungsgesetze zu ergänzen. Zuvor muß aber auch darüber mehr Sicherheit geschaffen werden, was allein die Kontinuumsmechanik der Fluida, womöglich unter Einführung lokal veränderlicher Viskositäten des fluiden Mediums, zur Theorie der Erscheinungen beitragen kann. In diesem Zusammenhang scheinen mir z. B. für die „Solvathüllen-Viskositätshüllen"-Frage die Beobachtungen von Thixotropie und Viskositätsanomalien in Suspensionen solch geringer Konzentration zwischen 0,2 und 1,6 Vol% wichtig, welche man für Sedimentationsanalysen durchaus zu verwenden pflegt (1,6 Vol% z. B. heute noch bei der Aerometermethode nach *Casagrande* in den Routineanalysen der Baugrundmechanik in der Bundesanst. f. Bodenforschung, während in den Routineanalysen landwirtschaftlicher Bodenkartierung ebendort die Pipettmethode nach *Andreasen* mit 0,4 Vol% benutzt wird). Anderseits fanden *G. Broughton* u. *L. Squires* (1936) in Bentonitsuspensionen je nach Partikelfeinheit schon bei 1,6–0,4 Vol% Thixotropie; *E. Plötze* u. Mitarb. (1956, 1958) Viskositätsanomalien sogar in Kaolinsuspensionen von nur 0,2 Vol%. Sicher spielen hier Strukturierungen des reinen Fluidums mit hinein, wie sie z. B. nach *R. Bartunek* (1955, 1957, 1958) in wäßrigen Elektrolytlösungen auch Quellungsvorgänge beeinflussen.

Schrifttum

Bartunek, R., Kolloid-Tagungen 1955, 1957; zul. Kolloid-Z. **159**, 147 (1958).

Broughton, G., L. Squires, J. Physic. Chem. **40**, 1040 (1936).

Plötze, E., A. Rubin, G. Huckert, J. Kiefer, Kolloid-Z. **147**, 62 (1956).

Plötze, E., G. Huckert, R. Plötze, Naturwiss. **45**, 36 (1958).

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Der Verlauf der Quellung bei Kollagen, Schichtsilikaten, Polyphosphaten und Nukleinsäuren

Von Ulrich Hofmann

Mit 22 Abbildungen in 39 Einzeldarstellungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 20. Februar 1960)

Seit der Entdeckung der innerkristallinen Quellung des Graphitoxyds und des Montmorillonits haben mich die Probleme der Quellung beschäftigt. Die Quellung ist ja ein Kapitel aus der Kolloidwissenschaft, das für die Technik und für die Lebensvorgänge von großer Bedeutung ist. Ich will versuchen, im folgenden eine Übersicht über unser Wissen von den Quellungsvorgängen zu geben, und zwar an einigen chemisch recht verschieden erscheinenden Stoffen, mit denen aber meine Mitarbeiter und ich uns besonders eingehend beschäftigt haben.

Dabei wird sich zeigen, daß – vor allem in wässeriger Lösung – die Ionen, die zwischen den Molekülschichten oder Molekülketten gebunden sind, wesentlich größeren Einfluß auf die Quellung haben als die chemische Zusammensetzung der Schichten oder Ketten selbst.

Kollagen

Die Faser des Kollagens besteht aus Polypeptidketten, wie sie die Abb. 1 zeigt. Der Buchstabe R bedeutet die Aminosäurereste, die funktionelle Gruppen tragen können, z. B. basische Amino- und Guanidogruppen oder saure Carboxylgruppen. Von der NH-Gruppe der Polypeptidkette gehen Wasserstoffbrükken zur CO-Gruppe einer benachbarten oder der gleichen Polypeptidkette. Die Abb. 2 zeigt das *Strukturmodell*, das *Rich* und *Crick* (1) entworfen haben. Jeder kleine oder große Kreis in der Peptidkette bedeutet hier eine Aminosäure. Wir sehen also die Polypeptidkette jetzt in schwächerer Vergrößerung. Jede Polypeptidkette bildet für sich eine Schraube; 3 solcher Schrauben sind zusammengewunden und halten miteinander durch Wasserstoffbrücken zusammen, die in dieser Abbildung nicht gezeichnet sind. Die Aminosäurereste mit ihren funktionellen Gruppen ragen nach außen und sind in der Abbildung ebenfalls nicht wiedergegeben. Diese Fasereinheit nennt man nach *F. O. Schmitt* (2) eine „*Protofibrille*".

Dieses bisher beste Strukturmodell des Kollagens wurde von *Rich* und *Crick* unter Berücksichtigung des Faser-Röntgendiagramms des Kollagens abgeleitet; doch geben diese Röntgeninterferenzen nur einen schlechten Anhalt. Im wesentlichen zeigen sie nur eine Periode längs der Faserachse von 2,9 Å und eine Periode quer zur Faserachse, die bei trockenem Kollagen 10 Å beträgt. Die Röntgeninterferenzen genügen

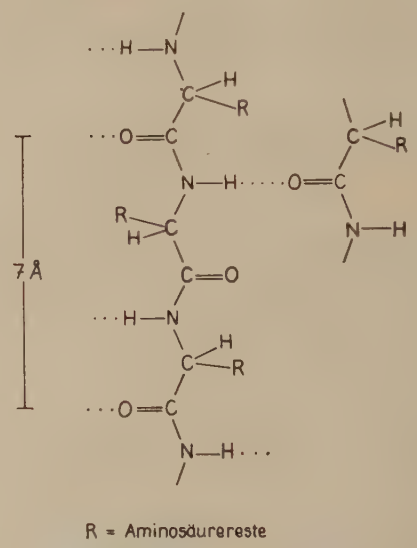


Abb. 1. Polypeptidkette gestreckt. Mit Beispiel für *H*-Brücke. *R* = Aminosäurereste

also nicht zum Beweis der Struktur. Doch wird diese gestützt durch die Erfahrung über die geometrische Anordnung der Atome in den Aminosäuren und durch die plausiblen Strukturen der einfachen Polypeptide Polyglycin (3) und Polyprolin (4). Sie ist weiter im Einklang damit, daß die Ultrarot-Absorption dafür spricht, daß die Wasserstoffbrücken quer zur Faserachse verlaufen.

Die Abb. 1 und 2 zeigen die Struktur des Kollagens, so weit diese im Unsichtbaren liegt. Die Abb. 3 bringt das im Elektronenmikroskop sichtbare Bild einer sehr feinen Kollagenfibrille. Dementsprechend ist die Vergrößerung dieser Abbildung wiederum

erheblich geringer. Die Fibrille der Abb. 3 enthält sehr viele, etwa 1000, Protofibrillen, die nebeneinander liegen. Sie zeigt eine charakteristische *Querstreifung*.

Die *Quellung des Kollagens* erfolgt durch Einlagerung der Quellungsflüssigkeit zwischen die Protofibrillen. Sie wurde zuerst

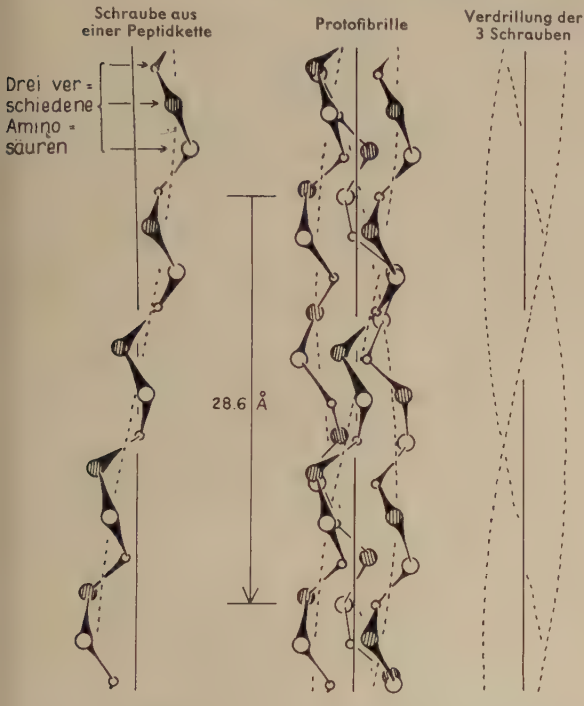


Abb. 2. Struktur des Kollagens [nach *Crick* und *Kendrew*, Advances Protein Chem. (New York 1957)]

röntgenographisch mit Wasser als Quellflüssigkeit von *Küntzel* und *Prakke* (5) nachgewiesen. Bei neutralem Wasser bleibt die Quellung in engen Grenzen. Sie wird aber bei Gegenwart von Säure oder von Alkali erheblich verstärkt. Wirksam sind dabei die Carboxylgruppen der Aminosäuren Asparagin- und Glutaminsäure und die basischen Gruppen des Lysins, Oxy-Lysins und Arginins. Im trockenen Zustand und in neutralem Wasser halten die Protofibrillen im wesentlichen durch die salzartige Bindung zusammen, die Abb. 4 links zeigt. Bei Quellung in Gegenwart von Säure wird die Dissoziation der Carboxylgruppen zurückgedrängt; die Säure-Anionen übernehmen jetzt die Rolle der Gegenionen für die Ammoniumionen. Ihre diffuse Doppelschicht bewirkt die weitgehende Quellung (Abb. 4 Mitte). Das Entsprechende gilt für die Quellung bei alkalischem p_H, wie es Abb. 4 rechts zeigt.

Das dem wirklich so ist, konnte *Klaus Kühn* dadurch bestätigen, daß er die funktionellen Gruppen der Aminosäurereste veränderte (6). In Kollagen, dessen Carboxylgruppen verestert waren („Methylkollagen", Abb. 5 links), finden die Ammoniumionen an den benachbarten Protofibrillen keine Carboxylat-Ionen mehr, so daß die Quellung jetzt auch bei neutralem p_H in starkem Ausmaße erfolgt, wobei als Gegenionen der Ammoniumionen Hydroxylionen wirksam sein können. Zerstört man andererseits die Aminogruppen, indem man sie mit salpetriger Säure in Hydroxylgruppen umwandelt, so verliert dieses „Desaminokollagen" die Fähigkeit, in Säure zu quellen (Abb. 5 rechts).

Diese Versuche liefern also den Beweis, daß die sauren und basischen Aminosäuren in den Protofibrillen die wesentliche Ursache für die Quellung in wässerigen Lösungen sind. Diese Aminosäuren sind aber zugleich auch die Ursache für die Ausbildung der *Querstreifung* der Kollagenfibrillen. Während normales gequollenes Kollagen nach Entfernung der Säure wieder die normalen Kollagenfibrillen mit hochunterteilter Querstreifung zurückbildet, erfolgt diese Ordnung nicht so leicht, wenn die Carboxylgruppen methyliert waren (Abb. 6).

Für die Erforschung der Struktur des Kollagens bringt diese Quellung einen besonderen Nutzen. Denn man kann bei der Säurequellung in Citratpuffer das Kollagen so weit quellen lassen, daß je nach der natürlichen Reife ein größerer oder kleinerer Anteil des Kollagens in Lösung geht. Dabei lösen sich nicht nur einzelne Protofibrillen,

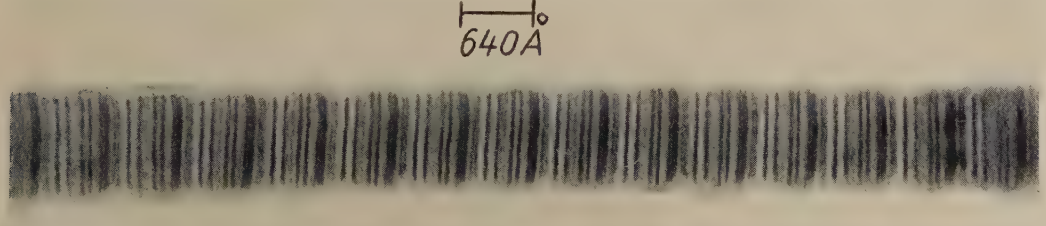


Abb. 3. Kollagenfibrille mit Phosphorwolframsäure behandelt. 10–11 Querstreifen pro Periode. Archiv-Nr. 2204/57

sondern diese Protofibrillen werden noch der Länge nach in Einheiten unterteilt, die man als „*Tropokollagenmoleküle*" bezeichnet. Diese Tropokollagenmoleküle haben in der Lösung den Durchmesser der Protofibrille von rund 14 Å aber nur noch eine Länge von etwa 2800 Å (7). Sie sind die *Moleküle des Kollagens*.

Wie *F. O. Schmitt* und Mitarb. (8) zeigen konnten, kann man aus den sauren Tropokollagenlösungen bei Gegenwart von Adenosin-Triphosphorsäure eine besondere Art von Fasereinheiten erhalten, in denen die Tropokollagenmoleküle parallel nebeneinander liegen, Abb. 7. Sie werden „*Long-spacing-Segmente*" genannt. Fällt man das Kollagen ohne Gegenwart von Adenosin-Triphosphorsäure durch Dialyse gegen neutrale Salzlösungen aus, so erhält man wieder die nativen Kollagenfibrillen mit der Querstreifungsperiode von etwa 700 Å (Abb. 6 links). Diese Periode kommt dadurch zustande, daß sich die Tropokollagenmoleküle jeweils um $^1/_4$ ihrer Länge versetzt nebeneinander lagern (9). Die Abb. 8 zeigt dies im Schema.

Durch Reaktion mit Phosphorwolframat-Ionen, mit basischen Chromkomplexen und mit Uranylionen konnte *Klaus Kühn* zeigen (10), daß die etwa 36fache Querstreifung der Long-spacing-Segmente auf der Anhäufung von schweren, vorzugsweise sauren oder basischen Aminosäuren in den dunklen Streifen beruht. Bei der Bildung der nativen Kollagenfibrillen kommen durch die Versetzung um $^1/_4$ der Länge Anhäufungen von basischen Aminosäuren in zur Salzbildung geeignete Nachbarschaft mit sauren Aminosäuren. Bei Gegenwart der Polysäure Adenosin-Triphosphorsäure werden dagegen durch die Polysäure die basischen Aminosäuren des einen Tropokollagenmoleküls an die gleichen basischen Aminosäuren des nächsten gebunden, so daß jetzt die Querstreifung der Long-spacing-Segmente unmittelbar die Anhäufung von sauren oder basischen Aminosäuren längs des Tropokollagenmoleküls zeigt. Diese Entdeckung wird eine wesentliche Hilfe bei der Aufklärung der Folge der Aminosäuren in den Polypeptidketten des Kollagens bieten.

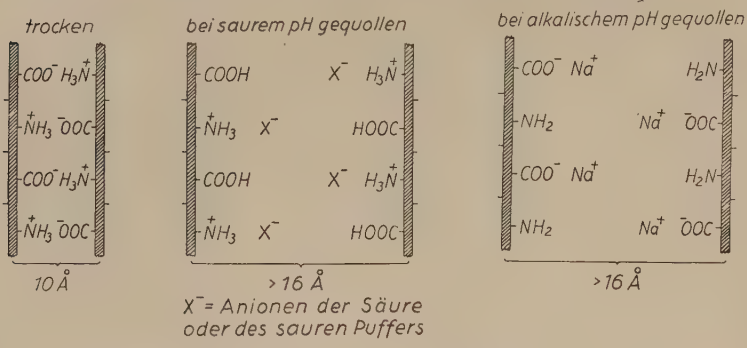


Abb. 4. Quellung zwischen den Protofibrillen des Kollagens

Schichtsilikate

Die innerkristalline Quellung der Schichtsilikate vom Montmorillonittyp wurde 1933 von *U. Hofmann, K. Endell* und *D. Wilm* (11) entdeckt. Als besonders wertvoll erwies es sich, daß hier der Quellungsverlauf eindeutig und recht genau durch die Röntgeninterferenzen gemessen werden kann. Weil die Silikatschichten selbst erhalten bleiben, erfolgt die Quellung eindimensional senkrecht zu den Silikatschichten (Abb. 9).

Für die Quellung spielen hier die positiv geladenen funktionellen Gruppen, die unter gewissen Bedingungen einen Anionenaustausch bewirken, keine deutliche Rolle. Es ist auch wahrscheinlich, daß diese Gruppen nur am Rande der Silikatschichten liegen (12).

Dagegen erhalten die Silikatschichten über ihre ganze Ausdehnung negativ geladene funktionelle Gruppen dadurch, daß in den Tetraederschichten ein diadocher Ersatz von Si durch Al oder in den Oktaederschichten ein diadocher Ersatz von dreiwertigen durch

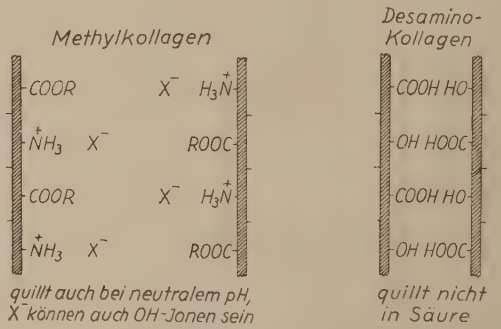


Abb. 5. Quellung zwischen den Protofibrillen des Kollagens

zweiwertige Kationen vorliegt (13). Die dadurch entstandenen negativen Überschußladungen werden neutralisiert durch Kationen, die zwischen den Silikatschichten liegen. Durch die innerkristalline Quellung sind diese Kationen austauschfähig. *Diese austauschfähigen Kationen regieren hier die Quellung* (14, 15).

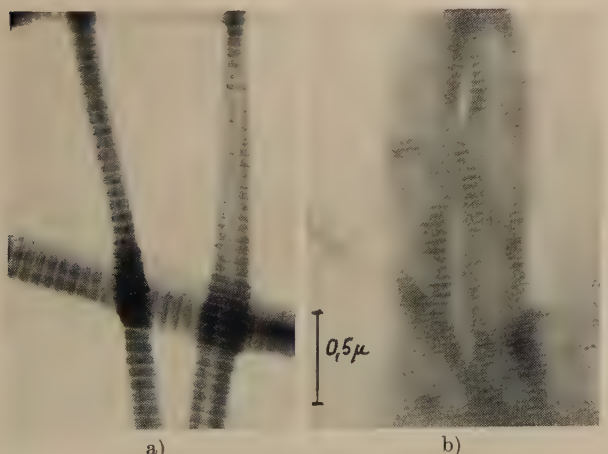
Tabelle 1

Verlauf der innerkristallinen Quellung bei verschiedenen Mineralen der Montmorillonitgruppe

	Mineral und Herkunft	Flächendichte der Kationen zwischen den Silikatschichten in Äquivalenten pro Formeleinheit[1])	Schichtabstand in Å bei austauschfähig gebundenen: Erdalkali-Ionen (Mg^{2+}) trocken	Erdalkali-Ionen (Mg^{2+}) in H_2O	K^+-Ionen trocken	K^+-Ionen in H_2O	Na^+-Ionen trocken	Na^+-Ionen in H_2O	
	Pyrophyllit, Talk	0,00	konstant 9,2						
Minerale der Montmorillonitgruppe	Hectorit, Hector, Kalif.	0,24	11,1	20,8	10,1	∞	9,8	∞	Aufteilung der Kristalle bis in einzelne Silikatschichten
	Montmorillonit, Geisenheim	0,34	10,7	19,8	10,0	∞	9,9	∞	
	Montmorillonit, Cypern	0,40	11,8	19,4	10,2	∞	9,9	∞	
	Beidellit II, Unterrupsroth	0,42	11,8	18,8	10,3	∞	10,4	∞	
	Nontronit, Untergriesbach	0,52	11,8	19,4	10,0	∞	10,3	∞	
	Saponit, Groschlattengrün	0,57	11,7	15,1	10,3	14,3	10,6	15,5	
	Beidellit I, Unterrupsroth	0,58	—	—	10,3	14,4	10,4	15,8	
	Vermikulit, Kropfmühl	0,65	11,6	14,5	10,2	10,4	9,8	14,9	
	Batavit, Kropfmühl	0,68	11,8	14,5	10,2	10,3	9,8	14,9	
	Illit, Sárospatak	0,705	—	—	10,1	10,1	—	—	
	Muskowit, Biotit	0,8–1,0	—	—	10,0	10,0	—	—	

[1]) $[(Me_2^{III}, Me_3^{II})](OH)_2[(Si, Al)_4O_{10}]$.

In Tabelle 1 sind verschiedene Minerale des Montmorillonittyps und verwandte Minerale in der Reihenfolge *der Flächendichte der Kationen* zwischen den Silikatschichten aufgeführt. Liegen keine Kationen zwischen den Silikatschichten, wie im Pyrophyllit und Talk, so erfolgt keine innerkristalline Quellung. Ist die Flächendichte der Kationen zwischen den Silikatschichten so hoch, daß etwa 1 Me^+-Ion auf die Formeleinheit fällt, und sind diese Ionen Kaliumionen, wie im Muskowit und Biotit, so erfolgt wieder keine Quellung.



a) b)

Abb. 6. Wirkung der Carboxylgruppen auf die Ausbildung der Kollagenfibrillen. a) Aus der Lösung wieder abgeschiedenes *normales Kollagen*. Unterteilte Querstreifung. Archiv-Nr. 655/57. b) Aus dem gequollenen Zustand wieder abgeschiedenes *Methylkollagen*. Unscharfe Querstreifung. Archiv-Nr. 926/57

Die innerkristalline Quellung tritt erst bei mittleren Werten der Flächendichte der Kationen auf. Aber auch hier lassen sich mehrere verschiedene Arten der Quellung unterscheiden.

1. Bei niedriger Flächendichte der Kationen, wie sie z. B. der Montmorillonit im engeren Sinne besitzt, erfolgt bei Gegenwart von Alkaliionen unter Wasser eine Quellung in so starkem Maße, daß die Silikatschichten sich voneinander lösen. Dies bedeutet in der Tabelle 1 das Zeichen ∞ für den Schichtabstand. Mit Erdalkaliionen, für die als Beispiel in der Tabelle Mg-Ionen stehen, findet die Quellung auch unter Wasser eine Grenze, bei der etwa 4 Wasserschichten zwischen je 2 Silikatschichten eingelagert werden.

Bei höherer Flächendichte der Kationen, wie sie z. B. der Vermikulit besitzt, erfolgt auch mit Alkaliionen nur noch eine begrenzte Quellung. Es werden etwa 2 Wasserschichten zwischen je 2 Silikatschichten eingelagert.

Diese Beziehung zeigen auch andere quellfähige Schichtkristalle (16) (Tabelle 2). Die ganz verschiedenartige chemische Zusammensetzung der Schichtkristalle spielt keine Rolle gegenüber der Flächendichte der Kationen.

Da die Schichten der Kristalle natürlich verschiedene Dicke besitzen, bringt die Tabelle 2 als Maß für die Quellung die Aufweitung des Schichtabstandes, die die ungefähre Dicke der eingelagerten Wasserschichten angibt. Bei den Uranglimmern und Muskowit und Biotit wird nur noch etwa eine Wasserschicht eingelagert. Beim Graphitoxyd dürfte wie beim Montmorillonit die Zahl von 4 Wasserschichten kaum überschritten werden, solange die Quellung (bei Gegenwart von Erdalkaliionen) noch begrenzt bleibt.

2. Die bei Gegenwart von Alkaliionen zu einer Auflösung in die einzelnen Silikatschichten führende Quellung ist von größter Bedeutung für die technische Anwendung der „*hochquellfähigen Bentonite*“ (15). Gerade die technischen Bentonite enthalten als Tonmineral Montmorillonit im engeren Sinne oder Hectorit. Durch die Aufteilung in dünnste Lamellen, im Grenzfall bis in einzelne Silikatschichten, bewirken die Na-Ionen, daß beim Eintragen in Wasser aus

Tabelle 2

Abhängigkeit der innerkristallinen Quellung von der Flächendichte der austauschfähigen Kationen bei verschiedenen Schichtkristallen

Quellende Verbindung	Flächendichte der Kationen zwischen den Schichten in Aeq. pro 23 Å² [1])	Aufweitung des Schichtabstandes unter H_2O m. d. austauschf. gebundenen Ionen	
		Mg^{2+} Å	Na^{+} Å
Graphitoxyd	0,3–0,15	9–11	∞
Montmorillonitgruppe	0,5–0,24	8,6–10,6	∞
Vermikulitgruppe	0,65	4,3	5,1
Urotropin-Magnesium (Nickel)-hexacyankomplexe des Fe^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Rh^{3+}	ca. 0,95	ca. 2,4	3,6
Uranglimmer ($Me^{+}[UO_2XO_4]$, X = P, As, V)	0,95	2,9	3,3
Muskowit, Biotit u. ä. [2])	1,0	2,8	1,9

[1]) Die Äquivalente pro 23 Å² sind bei Montmorillonit, Vermikulit und Muskowit gleich den Äquivalenten pro Formeleinheit.

[2]) Nach Öffnung der Schichtzwischenräume mit langkettigen Alkylammoniumionen.

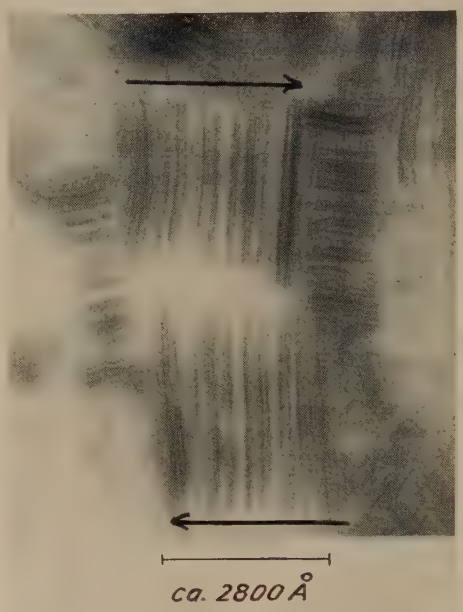


Abb. 7. Long-spacing-Segmente (SLS) des Kollagens. Archiv-Nr. 590/59

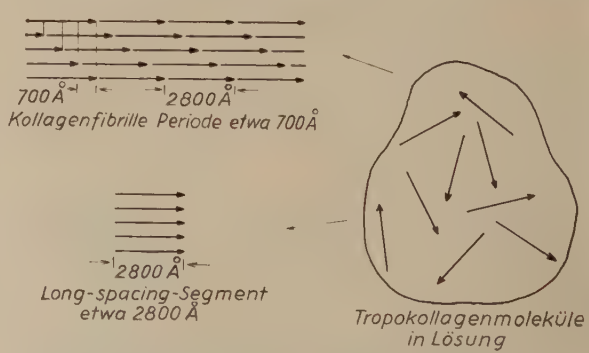


Abb. 8. Zusammenlagerung von Tropokollagenmolekülen zu Fibrillen und Segmenten (nach *F. O. Schmitt*)

einem verhältnismäßig dicken Montmorillonit-Plättchen sehr viele dünne Lamellen entstehen. Dies führt zu einer höheren Viskosität der Suspension und gibt in der Ruhe ein voluminöses „Kartenhausgerüst“ (17). Hierauf beruht die Anwendung der hochquellfähigen Bentonite für die *Bohrspülung*. Die Aufteilung in viele dünnste Lamellen verbessert weiter die Fähigkeit, unplastische Stoffe einzubinden. Hierauf beruht die Anwendung der Na-Bentonite im *Gießereisand*.

Aber auch auf einem zunächst ganz anders erscheinenden Gebiet zeigt sich der gleiche Unterschied in der Wirkung von Ca-Ionen und Na-Ionen. Eine Kaolin enthaltende *keramische Masse*, die auf der Drehscheibe oder von Hand gut plastisch verformt werden kann, läßt sich ohne Änderung des Wassergehaltes zu einem *Gießschlicker verflüssigen*

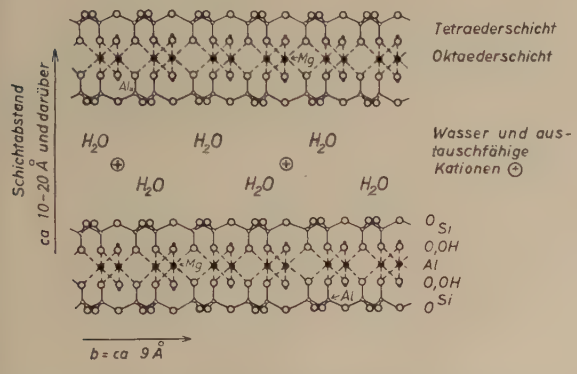


Abb. 9. Silikatschichten des Montmorillonits mit den Wasserschichten und austauschfähigen Kationen in idealisierter Darstellung

dadurch, daß man die Ca-Ionen gegen Na-Ionen austauscht. Dazu genügen dem Kationenaustauschvermögen äquivalente Zusätze an Na-Verbindungen, die die Calziumionen fällen, wie z. B. Na_2CO_3 (18). In dem Beispiel der Abb. 10 betrug der äquivalente Zusatz etwa 10 mval pro 100 g Kaolin. Bei dieser Zugabe wird die Viskosität des ursprünglich mit Ca-Ionen belegten Kaolins gleich niedrig wie die eines schon von vornherein mit Na-Ionen belegten Kaolins. Daß beide Kaoline jetzt die gleiche Belegung mit Na-Ionen besitzen, zeigt sich auch in dem gleichen Anstieg der Viskosität bei großem Überschuß an zugegebenem Na_2CO_3 als Folge der hohen Salzkonzentration in der Lösung.

Da die Verflüssigung in gleicher Weise auch mit Salzen wie NaF (Abb. 10) oder $Na_2C_2O_4$ erfolgt, ist es im allgemeinen nicht nötig, daß das Verflüssigungsmittel alkalisch reagiert. Doch ist die alkalische Reaktion von Vorteil, wenn ein Kaolin verflüssigt werden soll, der durch saure Bodenwässer oder osmotische Aufbereitung H-Ionen austauschfähig gebunden enthält.

Der Kaolinit, das vorherrschende Tonmineral der meisten Kaoline, besitzt kein innerkristallines Quellvermögen. Seine Kristallplättchen behalten bei der Belegung mit Na-Ionen ihre Größe und Gestalt. Die Ca-Ionen begünstigen aber hier den Zusammenhalt der Kristallplättchen zu dem einen Kartenhaus ähnlichen Gerüst in der plastischen Masse. Bei Austausch gegen Na-Ionen lösen sich die Kristallplättchen in ähnlicher Weise voneinander wie die Silikatschichten des Montmorillonits, so daß die Kaolinmasse flüssig wird.

Darum kann auch bei Gegenwart von Na-Ionen durch äußere Einwirkung leichter eine

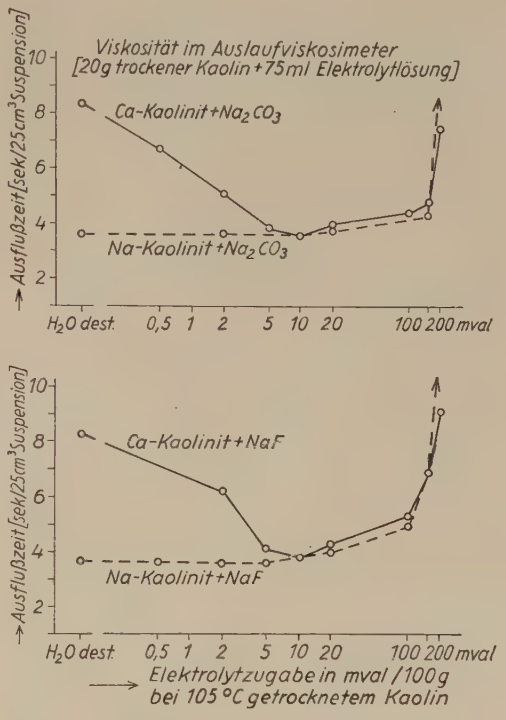


Abb. 10. Verflüssigung von Zettlitzer Kaolin (8 mval austauschfähige Kationen/100 g). Viskosität im Auslaufviskosimeter (20 g trockener Kaolin + 75 ml Elektrolytlösung)

Textur in der Masse erzeugt werden, bei der die Kristallplättchen besser parallel ausgerichtet sind. Die Abb. 11 gibt dies in erheblich übertriebener Darstellung wieder. Sie läßt aber gut erkennen, daß Na-Ionen beim Trocknen zu einer dichteren Masse von höherer *Trockenfestigkeit* führen. Dies ist beim Gießen keramischer Gegenstände von Vorteil. Ca-Ionen halten das Gerüst starrer zusammen, so daß beim Trocknen eine lockere Masse entsteht, die mehr Poren enthält (19).

Dies ist auch für den *Ackerboden* von Bedeutung. Enthalten die Tonminerale des Bodens Erdalkaliionen, so besitzt der Boden eine lockere „*Krümelstruktur*", die durchlässig für Luft und Regen ist, während Na-Ionen, wie sie z. B. durch Überfluten mit Meerwasser eingetauscht werden, die gesunde

Struktur des Bodens zerstören und ihn damit unfruchtbar machen.

Da die verschiedenartige Wirkung von Erdalkali- und von Alkaliionen auf die Quellung für so mannigfaltige und wichtige Vorgänge entscheidend ist, liegt es nahe, sich Gedanken über die Ursache zu machen. Zur *Aufklärung der Ursache* sei zunächst auf die Abb. 12 hingewiesen. Sie gilt sowohl für den Zustand zwischen zwei Silikatschichten des Montmorillonits, wie auch für zwei sich im Gerüst berührende Kaolinitplättchen[1]). Im trockenen Zustand besteht direkte Berührung. Bei Gegenwart von Wasser drängt die

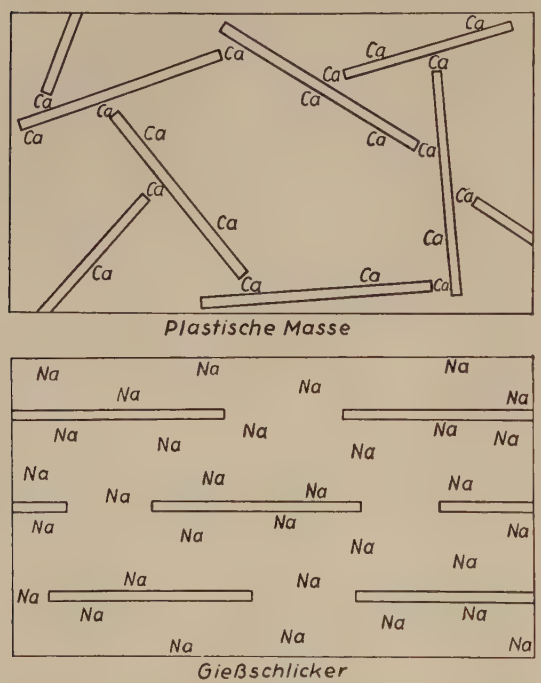


Abb. 11. Schematische Darstellung einer Kaolinit-Wasser-Mischung mit Calziumionen und mit Natriumionen. Die Kaolinitplättchen sind im Schnitt dargestellt, so daß sie als Stäbe erscheinen

Hydratation der Kationen und der Oberflächen die Schichten oder Plättchen auseinander. Dabei bleiben die Kationen bevorzugt in der Mitte zwischen den Wasserschichten (20). Es bildet sich ein *quasikristalliner Zustand* (21) aus, bei dem die Kationen eine koordinativ günstige Lage zwischen den Orten negativer Ladung auf den Oberflächen einnehmen. In dieser Anordnung ist der Abstand zwischen 2 Orten negativer Ladung auf derselben Oberfläche ungefähr ebenso groß wie der Abstand zwischen 2 Orten negativer Ladung auf den 2 gegenüberliegenden Oberflächen (Abb. 12 links). Darum wird das Ausmaß der Quellung von dem mittleren Abstand der Ladungen auf den Oberflächen bzw. von der Flächendichte der Kationen bestimmt (Tabelle 2). Bei höherer Flächendichte der Kationen sind die *Coulomb*schen Kräfte so groß, daß nur wenige Wasserschichten eingelagert werden können, z. B. beim Vermikulit. Bei niederer Flächendichte kann die Quellung weitergehen. Bei 4 Wasserschichten etwa entscheidet sich der weitere Verlauf. Ca-Ionen halten auch jetzt noch die negativ geladenen Oberflächen in dem quasikristallinen Zustand zusammen.

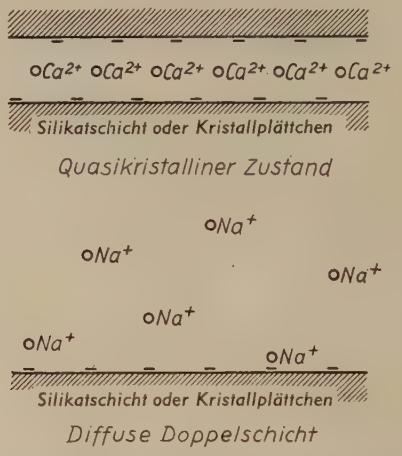


Abb. 12. Quasikristalliner Zustand bei austauschfähigen Erdalkaliionen und diffuse Doppelschicht bei Natriumionen in Wasser oder verdünnter Na-Elektrolytlösung

Die Ursache dafür liegt nach *Armin Weiss* (22) darin, daß bei einer Trennung der Silikatschichten oder der Kristallplättchen voneinander die doppelt geladenen Ca-Ionen das negative Potential der Oberflächen nicht vollständig abschirmen können, weil ihre Flächendichte zu niedrig ist. Die Abb. 13 rechts erläutert dies an dem Verlauf der Potentialverteilung (23). Das negative Potential der Oberflächenladungen greift durch die Lücken zwischen den Ca-Ionen. Kommt es trotzdem zur Trennung, z. B. zweier Silikatschichten oder Kristallplättchen voneinander, so können diese bei jeder günstigen Gelegenheit in der alten oder einer neuen Stellung wieder in die Bindung einrasten. So kann man sich an Hand der Abb. 11 oben den Vorgang der plastischen Verformung einer Kaolinmasse vorstellen.

Na-Ionen können demgegenüber die negative Ladung der Oberfläche gut abschirmen,

[1]) Vgl. dazu die Abb. 6 bei *Hofmann, Fahn* und *Weiss*, Kolloid-Z. **151**, 97 (1957).

so daß die Trennung leichter erfolgt (Abb. 13 links). Enthält das Wasser nur wenig Elektrolyte, so bilden die Na-Ionen nach der Abtrennung eine diffuse Doppelschicht, welche die Silikatschichten oder die Kristallplättchen weiter auseinanderschiebt (Abb. 12 rechts). Durch eine sehr hohe Konzentration

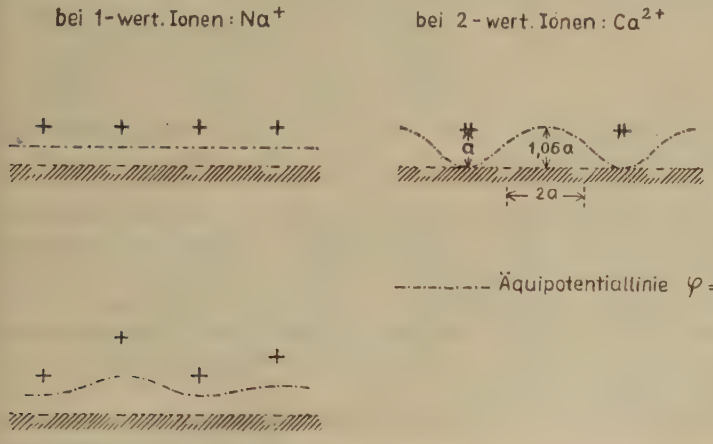


Abb. 13. Potentialverteilung an der Oberfläche einer Silikatschicht oder eines Kaolinitkristalls (in zweidimensionaler Darstellung)

an Na-Salz in der Lösung wird die diffuse Doppelschicht zurückgedrängt, so daß wieder eine Bindung möglich wird, die die Kaolinaufschlämmung steifer macht (Abb. 10) oder dem Montmorillonit nur eine begrenzte Quellung erlaubt (Tabelle 4).

3. Die Tabelle 1 zeigt schließlich, daß *Kaliumionen* bei niedriger Flächendichte sich wie die Na-Ionen verhalten, während sie bei sehr hoher Flächendichte die Quellung verhindern (Vermikulit und Batavit). Sie sind dann nicht mehr ohne weiteres austauschfähig.

Tabelle 3

Löslichkeit von Kaliumsalzen und Koordination des Kaliums gegen Sauerstoff

Verbindung	Koordination des Kaliums gegen Sauerstoff	Löslichkeit g/100 ml H_2O 0° C
$KClO_3$	3 + 6	3,3
$KBrO_3$	3 + 6	3,1
KNO_3	3 + 6	13,2
K—Na-Tartrat	6	6,1
K—H-Tartrat	12	0,3
$KClO_4$	12	0,7
$K_3[Co(NO_2)_6]$	12	0,08
K-Batavit	12	keine Quellung
Muskowit, Biotit	12	„ „
$K[UO_2(VO_4)]$	12	„ „
$[K(PO_3)]_n$	12	„ „

(*Armin Weiss*, 1959).

Ein ähnliches Verhalten zeigt eine Kaolinmasse. Werden die Calziumionen durch Kaliumionen ersetzt, so sinkt bei hohem Wassergehalt, bei der Messung der Viskosität, die Viskosität der Aufschlämmung (Abb. 14 oben); bei dem niedrigen Wassergehalt einer plastischen verformbaren Masse steigt dagegen die Festigkeit (Abb. 14 unten) (23).

Die Erklärung dürfte darin liegen, daß die Hydratation bei den Alkaliionen in der Reihenfolge Li—Na—K—Rb—Cs abnimmt. Wir dürfen annehmen, daß bei einem Angebot von viel Wasser wie bei der Messung der Viskosität oder bei Schichtsilikaten mit niederer Flächendichte der Kationen das Kaliumion hydratisiert ist und darum dem Na- und Li-Ion ähnlich wirkt. Wird dagegen wenig Wasser angeboten, wie in der plastischen Masse oder in Schichtsilikaten mit sehr hoher Flächendichte der Kationen, so hat das Kalium die Möglichkeit, im dehydratisierten Zustand zu reagieren.

Nun paßt das nicht hydratisierte Kaliumion mit seinem Durchmesser von 2,7 Å sehr gut in die Lücken zwischen 6 Sauerstoffionen auf der Oberfläche der Silikatschichten (Abb. 15). Bei den Glimmern und beim Vermikulit und Batavit findet das Kaliumion zwischen 2 Silikatschichten dadurch eine koordinative Umgebung mit 12 Sauerstoffionen. Die Tabelle 3 zeigt nach *Armin Weiss* (24), daß auch ganz andere Kaliumverbindungen, in denen das Kalium von 12 Sauerstoffatomen koordinativ umgeben ist, sehr schwer löslich sind. Der Schwerlöslichkeit entspricht die Unfähigkeit zur Quellung.

Dadurch erklärt sich auch, daß Vermikulit besonders befähigt ist, die langlebigen *radioaktiven Ionen des 137-Caesiums* aus radioaktiven Abwässern im Ionenaustausch herauszuholen (25). Da die Cs-Ionen die geringste Neigung zur Hydratation haben, werden sie auch schon von Bentonit mit einem günstigen Dekontaminationsfaktor eingetauscht.

Das besondere Verhalten des Kaliumions hat vermutlich seine größte Bedeutung bei der „*Festlegung*" des Kaliums im Boden. Bei der Verwitterung der Urgesteine werden Kalium und Natrium in etwa gleicher Menge frei. Daß aber im Meerwasser sich sehr viel mehr Natriumsalze als Kaliumsalze finden,

Tabelle 4

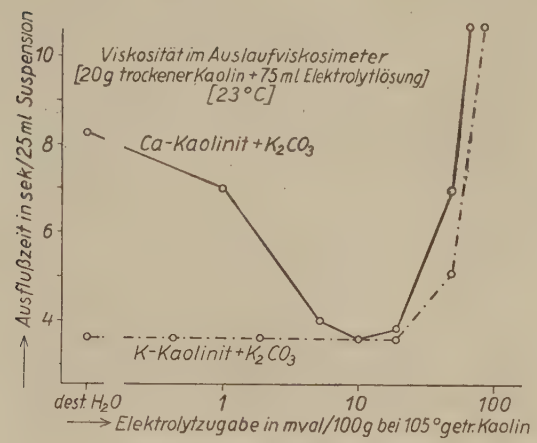
Vergleich der Quellung von Montmorillonit, Polyphosphat uad Desoxyribonukleinsäure (Abstand der Schichten bzw. Ketten in Å)

		Na^+-Salz		Ca^{2+}-Salz		n-$C_{18}H_{37}HN_3^+$-Salz			n-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$-Salz		
	trocken	konz. NaCl	H_2O	trocken	H_2O	trocken	H_2O	Toluol	trocken	H_2O	C_2H_5OH
Montmorillonit	9,8	15,6	∞	10,7	20	17,2	23,8	35,7	17,8	24,2	33,3
Polyphosphat	5,2	9	∞	—	—	42	42	42	22,2	27,7	29,8
Desoxyribo-nukleinsäure	20+	26	∞	20+	33+	38	38	38	38	61	46

Über der -----Linie Schichten; unter der -----Linie Ketten. Ein + bedeutet, daß die Röntgeninterferenzen diffus sind.

beruht wahrscheinlich darauf, daß das Kalium in neugebildeten glimmerähnlichen Mineralen, wie z. B. dem Illit, dem Austausch entzogen und festgelegt wird (26). Dementsprechend erhält man auch bei der hydrothermalen Synthese von Tonmineralen bei Gegenwart von K-Ionen bevorzugt glimmerartige Minerale (27). Solche glimmerartigen Tonmineralien geben im Boden ihrerseits durch Verwitterung wieder Kaliumverbindungen frei. So wirken sie als die *natürlichen Lieferanten des Kali für die Pflanzen.* Feldspate, die man früher dafür verantwortlich machte, kommen in Böden und Tonen seltener vor.

Werden *langkettige organische primäre Ammoniumionen* eingetauscht, so nehmen bei günstigen Verhältnissen die Ionen mit ihren Kohlenwasserstoffketten eine geordnete Lage ein, wie sie die Abb. 16 links zeigt (28). Auch jetzt kann eine Quellung erfolgen. Die Abb. 16 rechts zeigt ein Beispiel, bei dem die Moleküle der Quellflüssigkeit, hier ist es ein langkettiger Alkohol, in guter Ordnung eingelagert werden. Die *Fourier*-Analyse der Basisinterferenzen zeigte, daß die Gruppe $R-NH_3^+$ dabei mit ihren drei H-Ionen Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffionen der Silikatschichtoberfläche bildet (29). Des-



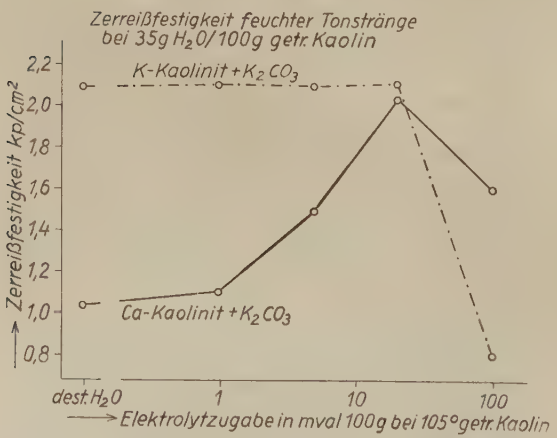


Abb. 14. Wirkung von Kaliumionen im Vergleich mit Calziumionen auf Kaolin-Wasser-Mischungen (Zettlitzer Kaolin mit 8 mval atf. Kationen pro 100 g)

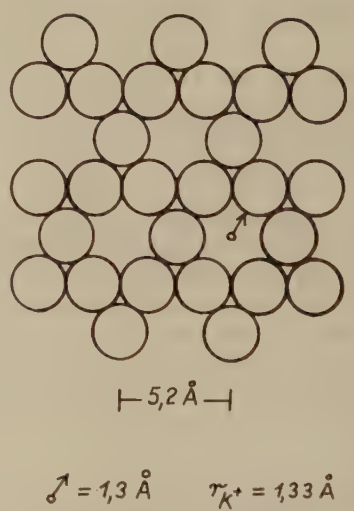


Abb. 15. Aufsicht auf die Sauerstoff-6-Ringe in der Außenfläche der Tetraederschicht

wegen kann man mit solchen Ammoniumionen selbst Muskowit und Biotit zur Quellung bringen (30).

Solche mit langkettigen primären oder auch quartären Ammoniumionen belegte Bentonite werden organophil und quellen in polaren und unpolaren organischen Flüssigkeiten. Dies gilt besonders bei Belegung mit quartären Ammoniumionen, die infolge ihrer Seitenketten zwischen den Silikatschichten Lücken für die Einlagerung der Flüssigkeitsmoleküle freihalten.

Diese organophilen Bentonite werden unter dem Namen *Bentone* in Lacksuspensionen verwendet. Sie geben mit Mineralölen Schmierfette. Sie werden für ölgebundene Formsande an Stelle der hydrophilen Bentonite verwendet, wenn das Gußmetall, z. B. Aluminium, dem beim Guß entwickelten Wasserdampf eines wassergebundenen Formsandes nicht ausgesetzt werden darf.

Beim Umtausch der Kationen muß, wenn nicht eine Ausfällung des auszutauschenden Kations erfolgt, im allgemeinen ein erheblicher Überschuß des einzutauschenden Kations angewendet werden, weil das *Gleichgewicht des Austausches* nicht sehr stark nach einer Seite verschoben ist. Es ist auffallend, daß für organische Ammoniumionen das Gleichgewicht so weit auf der Seite des Eintausches liegt, daß man nur wenig mehr als die stöchiometrischen Mengen des Ammoniumsalzes anwenden muß.

Die Dichte der Kationen ist hier so groß, daß sich die Kohlenwasserstoffketten der Ammoniumionen nicht mehr so schön in-

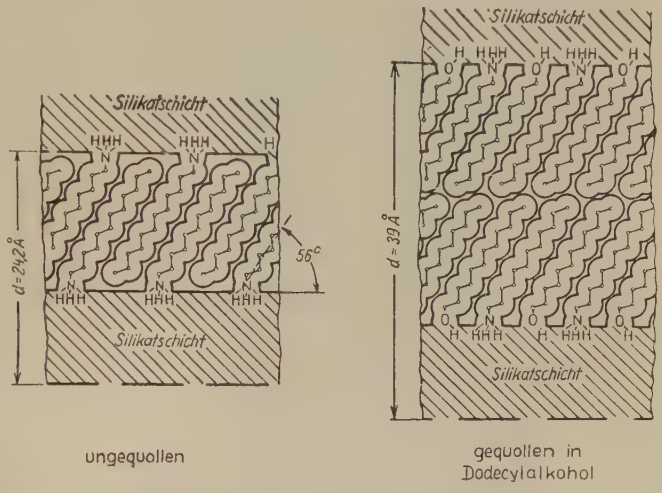


Abb. 16. Anordnung der Dodecylammoniumionen zwischen den Silikatschichten von Batavit

einanderschieben können, wie es beim Batavit möglich war (Abb. 16). Vielmehr bilden sich meist Doppelschichten aus, wie sie die Abb. 18 schematisch zeigt. Bei dieser Belegung erfolgt keine Quellung mit Wasser oder Toluol, wohl aber noch mit besonders geeigneten langkettigen Alkoholen (32).

Tauscht man dagegen große quartäre Ammoniumionen, z. B. Trimethylcetylammo-

Polyphosphate

Die Abb. 17 zeigt einen Teil der Struktur des *Kurrol*schen Salzes $(KPO_3)_n$ nach *Armin Weiss* und *Michel* (31). Die Polyphosphatketten erstrecken sich in Richtung der *b*-Achse und liegen nebeneinander in der *b*-*c*-Ebene. Die Abbildung zeigt, daß die Sauerstoffionen wieder Sechsringe bilden, wie wir diese schon von den Tetraederschichten des Montmorillonits her kennen. Die Kaliumionen liegen wieder in den Lücken dieser Sechsringe und finden so die Zwölfer-Koordination, welche die Schwerlöslichkeit des Kaliumphosphates bewirkt (vgl. Tabelle 3).

Die Kaliumionen lassen sich auch hier gegen langkettige Mono-*n*-alkylammoniumionen umtauschen. Dabei bleiben die in der Abbildung sichtbaren Schichten (in der *b*-*c*-Ebene) erhalten, weil die Ammoniumionen wieder mit ihren drei H-Ionen Wasserstoffbrücken zu den Sechsringen der Sauerstoffionen bilden und so die Schicht zusammenhalten.

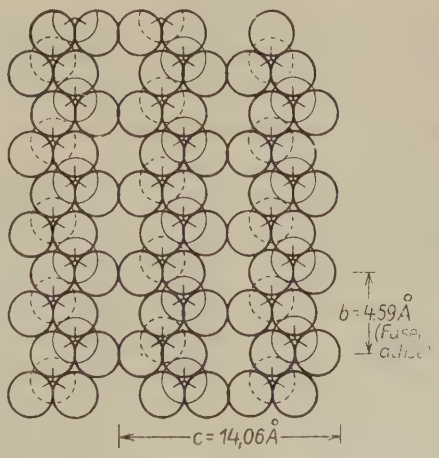


Abb. 17. Anordnung der Polyphosphatketten im Kaliumpolyphosphat $(KPO_3)_n$. Die aus den Ketten gebildete Schicht bleibt beim Eintausch von Mono-n-alkylammoniumionen erhalten

nium-Ionen, ein, so fehlen jetzt die Wasserstoffbrücken, die die Schicht zusammenhalten könnten. Infolgedessen löst sich das Gitter in die Polyphosphatketten auf und es erfolgt jetzt in den verschiedensten Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohol, Ester, Toluol u. a. m., eine starke *Quellung in zwei Dimensionen* zwischen den Ketten (31).

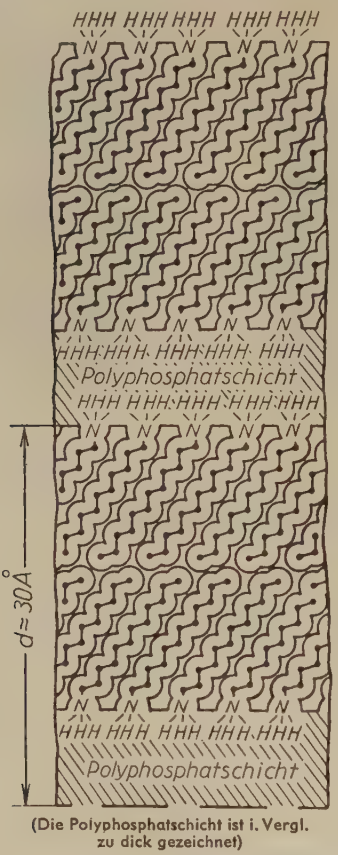


Abb. 18. Doppelschicht der Mono-n-alkylammoniumionen zwischen den Schichten des Polyphosphates

Desoxyribonukleinsäure (DNS)

Auch die Faserkristalle der Salze der DNS zeigen eine geordnete zweidimensionale Quellung, die dem Polyphosphat ähnlich verläuft (29). Dies ist verständlich; denn die DNS enthält ja als Glieder ihrer Kette Phosphationen, die durch Desoxyribose-Gruppen miteinander verbunden sind (Abb. 19).

Crick und *Watson* (33) haben ein *Strukturmodell* für die DNS vorgeschlagen, das die Abb. 20 zeigt. Zwei DNS-Ketten bilden Schrauben, die über die Purin- und Pyrimidinreste zu einer Art Wendeltreppe verbunden sind. Die waagrecht liegenden Purin- und Pyrimidinbasen bilden gleichsam die Stufen einer Wendeltreppe, die Ketten aus Phosphationen und Zuckergruppen das Geländer.

Armin Weiss hat nun gezeigt (29) (Tabelle 4), daß die Quellung der DNS ,des Polyphosphats und des Montmorillonits in Abhängigkeit von den Kationen denselben Gesetzmäßigkeiten folgt:

Die Na-Salze quellen in Wasser so stark,

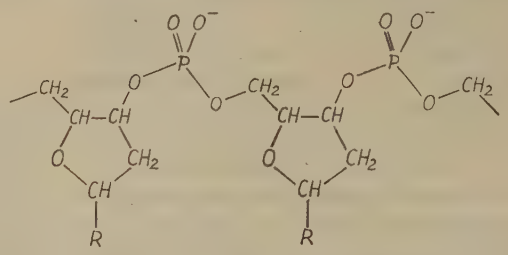


Abb. 19. Polyion der Desoxyribonukleinsäure (nach *Crick* und *Watson* 1954)

R = Purin oder Pyrimidin
Adenin Thymin
Guanin Zystosin

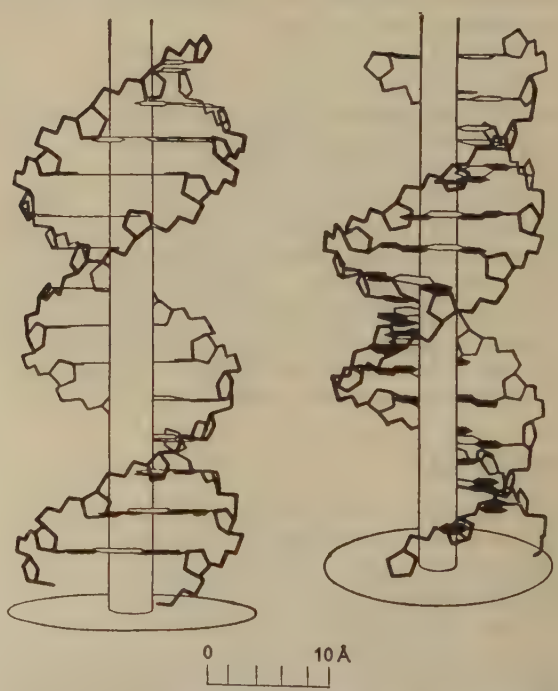


Abb. 20. Die Doppelschraube der Desoxyribonukleinsäure nach *Crick* und *Watson*. Die Fünfecke und Drahtverbindungen stellen die Phosphat-Zuckerkette dar; die Platten dazwischen bedeuten die Purin- oder Pyramidinbasen

daß der Zusammenhang der Schichten oder Ketten verloren geht. In konzentrierter NaCl-Lösung werden die diffusen Doppelschichten der Na-Ionen wieder so weit zurückgedrängt, daß eine begrenzte Quellung röntgenographisch meßbar wird.

Die Ca-Salze zeigen auch in Wasser nur eine begrenzte Quellung. – Beim Polyphosphat gelang es allerdings noch nicht, einen genügenden Eintausch von Ca-Ionen zu erreichen. Wahrscheinlich wird vorher durch Bildung von Calciumphosphaten die Kette zerstört.

Mono-n-alkylammoniumionen mit langer Kette bewirken eine erhebliche Vergrößerung des Abstandes der Schichten oder Ketten. Sie erlauben aber bei Polyphosphat und DNS nur bei besonders geeigneten Flüssigkeiten eine Einlagerung unter weiterer Quellung.

Abb. 21. Schema der Selbstverdoppelung der Desoxyribonukleinsäure nach *Watson* und *Crick*

Mit großen quartären Ammoniumionen (letzte Spalte der Tabelle) erfolgt in allen Fällen mit Wasser und mit nichtwäßrigen Flüssigkeiten eine starke Quellung. Es ist auffallend, daß gerade große quartäre Ammoniumionen, z. B. Zephirol (34), bei der DNS, die ja die Substanz der *Gene* ist, eine Erhöhung der *Mutationsrate* bewirken. Vielleicht läßt sich dies sogar aus unserer bisher gewonnenen Erfahrung über die Quellung verstehen:

Die DNS ist die Substanz im Gen, die die Erbmerkmale trägt. Der Code der Erbmerkmale liegt wahrscheinlich in der Folge der Purin- und Pyrimidinbasen. Meist enthält die DNS nur die vier Basen Adenin, Guanin, Thymin und Zytosin. Nach dem Modell von *Crick* und *Watson* liegt einem Purinrest immer ein bestimmter Pyrimidinrest gegenüber und ist mit ihm durch Wasserstoffbrücken verbunden. Die Struktur verlangt, daß die linke Kette Adenin haben muß, wenn die rechte Thymin hat. Das Gleiche gilt für die Kombination Guanin – Zytosin und umgekehrt Thymin – Adenin, Zytosin – Guanin.

Die Selbstverdoppelung der Gene bei der Zellteilung kann man sich nach Abb. 21 so vorstellen, daß die beiden DNS-Schrauben sich voneinander lösen und jede Tochterschraube eine neue Schwester sich anlagert, die nun dieselbe Reihenfolge der Purin- und Pyrimidinbasen besitzen muß wie die ursprüngliche Schwester.

Bei der Mutation genügt es wahrscheinlich, wenn von 3000 eine dieser Basen geändert wird (35).

Die DNS ist mit ihren den Code tragenden Purin- und Pyrimidinbasen im Zellkern als

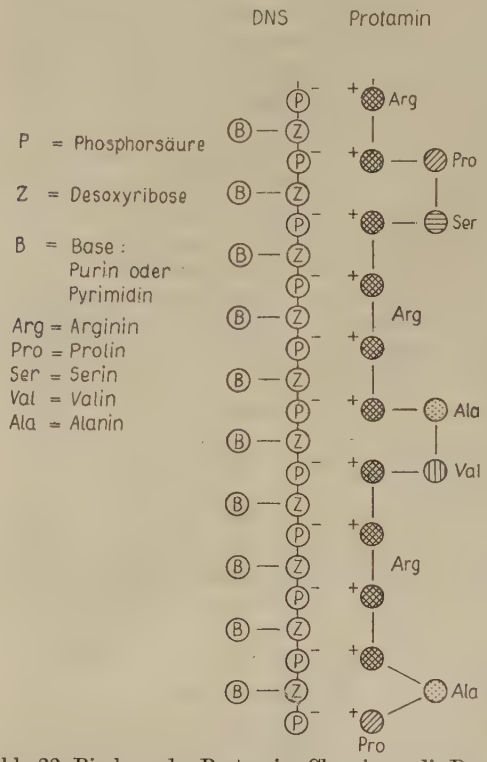


Abb. 22. Bindung des Protamins Clupein an die Desoxyribonukleinsäure (DNS) im Sperma des Herings (nach *K. Felix* 1959)

Salz von einer Hülle von Protammoniumionen (in den Geschlechtszellen) oder von basischen Proteiniumionen (in den somatischen Zellen) umgeben. Die Abb. 22 zeigt dies schematisch am Beispiel der DNS aus dem Sperma des Herings (36).

Wenn nun die Ionen des Protamins oder des basischen Proteins verdrängt werden durch Kationen, die eine starke Quellung bewirken, so könnten mit der Quellflüssigkeit auch mutagen wirkende Stoffe besser an die DNS herankommen. In der Zellflüssigkeit können zwar Na-Ionen in erheblicher Konzentration vorhanden sein. Wie die Er-

fahrung bei Montmorillonit und Polyphosphat gezeigt hat, können aber Na-Ionen nur schwer organische Ammoniumionen verdrängen, weil das Gleichgewicht für den Umtausch weitgehend auf der anderen Seite liegt. Für große quartäre Ammoniumionen liegt aber das Umtauschgleichgewicht, wie wir es schon erwähnt haben, sehr günstig. Sie könnten also imstande sein, die schützende Basenhülle von der DNS abzulösen und durch starke Quellung den mutagen wirkenden Substanzen den Zutritt zu der DNS erleichtern.

Zusammenfassung

Die Quellung, insbesondere in wässerigen Lösungen, wird regiert von den Ionen, die zwischen den Molekülschichten oder Molekülketten gebunden sind.

Bei Kollagen sind dies die Ammonium- und Guanidiniumionen des Lysins, Oxylysins und Arginins sowie die Carboxylationen der Asparagin- und Glutaminsäure. Dies zeigt sich besonders deutlich, wenn man diese Gruppen chemisch verändert. Die Quellung ist die Vorstufe zur Lösung des Kollagens. Die aus dieser Lösung gewinnbaren Long-spacing-Segmente geben einen Einblick in den Aufbau der Kollagenmoleküle.

Für die Quellung der Schichtsilikate, Polyphosphate und Nukleinsäuren sind in erster Linie die austauschfähigen Kationen maßgebend. Trotz den Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung und in der Struktur dieser hochmolekularen Verbindungen folgt die Quellung ähnlichen Gesetzen:

Bei niedriger Dichte der austauschfähigen Kationen ist die Quellung stärker als bei höherer Dichte der Kationen.

Erdalkalionen lassen stets nur eine begrenzte Quellung zu. Na- und Li-Ionen können bei mäßiger Dichte der Ionenbelegung die Quellung bis zu einer Auflösung in die einzelnen Silikatschichten oder Polysäureketten steigern. (Beispiele: Verflüssigung bei Kaolin, erhöhte Viskosität bei Bentoniten, Verderben des Ackerbodens durch Meerwasser, Auflösung und Gelbildung bei Polyphosphat.)

Kalium- und die höheren Alkaliionen können bei hoher Dichte der Ionenbelegung die Quellung verhindern. (Beispiele: Glimmer, Kalifestlegung durch Bildung glimmerartiger Minerale, Unlöslichkeit des Kaliumpolyphosphats, Entfernung des radioaktiven Caesiums aus Abwässern.)

Diese bedeutungsvollen Unterschiede in der Wirkung von Na-, K-, Ca-Ionen lassen sich aus der verschiedenen Größe und Ladung der Kationen verständlich machen. Für die Quellung wirkt die Hydratation der Kationen und der Molekülschichten oder Ketten. Gegen die Quellung wirken die *Coulomb*schen Kräfte.

Langkettige, insbesondere quartäre Ammoniumionen ermöglichen die Quellung in organischen Flüssigkeiten (Beispiel: organophile Bentonite).

Die starke Quellung der Desoxyribonukleinsäure bei Belegung mit langkettigen quartären Ammoniumionen gibt einen Fingerzeig zum Verständnis dafür, daß diese Ionen die Mutationsrate erhöhen.

Schrifttum

1) *Rich, A.* und *F. H. C. Crick*, Nature (London) **176**, 915 (1955); Advances Gelatine a. Glue Research, S. 20 (London 1958).

2) *Schmitt, F. O., C. E. Hall* und *M. A. Jakus*, J. Cell. Comp. Physiol. **20**, 11 (1942).

3) *Crick, F. H. C.* und *A. Rich*, Nature (London) **176**, 780 (1955).

4) *Cowan, P. M.* und *S. McGavin*, Nature (London) **176**, 501 (1955).

5) *Küntzel, A.* und *F. Prakke*, Biochem. Z. **267**, 243 (1933).

6) *Kühn, K., W. Graßmann* und *U. Hofmann*, Z. Naturforschg. **14b**, 436 (1959).

7) *Boedtker, H.* und *P. Doty*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4, 267 (1956).

8) *Schmitt, F. O., J. Gross* und *J. H. Highberger*, Proc. Nat. Acad. Sci. **39**, 459 (1953).

9) *Schmitt, F. O.*, Proc. Amer. Philos. Soc. **100**, 476 (1956).

10) *Kühn, K., U. Hofmann* und *W. Graßmann*, Naturwiss. **46**, 512 (1959); **47**, 15 (1960); (im Druck).

11) *Hofmann, U., K. Endell* und *D. Wilm*, Z. Kristallogr. (A) **86**, 340 (1933).

12) *Weiss, Armin, A. Mehler, G. Koch* und *U. Hofmann*, Z. anorg. allg. Chemie **284**, 247 (1956).

13) *Marshall, C. E.*, Z. Kristallogr. (A) **91**, 433 (1935); *W. Noll*, Chemie der Erde **10**, 129 (1936).

14) *Weiss, Armin, G. Koch* und *U. Hofmann*, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32**, 12 (1955).

15) *Hofmann, U.*, Angew. Chem. **68**, 53 (1956).

16) *Weiss, Armin*, Chem. Ber. **91**, 487 (1958).

17) *Hofmann, U.*, Angew. Chem. **55**, 283 (1942); *U. Hofmann, R. Fahn* und *Armin Weiss*, Kolloid-Z. **151**, 97 (1957).

18) *Hofmann, U.*, Silikattechnik **8**, 224 (1957); *W. Czerch, K. Frühauf* und *U. Hofmann*, Ber. Dtsch. Keram. Ges. (i. Druck).

19) *Hofmann, U., W. Czerch* und *E. Scharrer*, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **35**, 219 (1958).

20) *Mathieson, A. McL.* und *G. F. Walker*, Amer. Mineral. **39**, 231 (1954).

21) *Hofmann, U.* und *A. Hausdorf*, Kolloid-Z. **110**, 1 (1945); *D. M. C. Mac Ewan*, Nature (London) **162**, 935 (1948), **174**, 93 (1954); *K. Norrish*, Faraday Soc. Disc. **18**, 120 (1954); *U. Hofmann, R. Fahn* und *Armin Weiss*, Kolloid-Z. **151**, 97 (1957).

22) *Weiss, Armin*, Kolloid-Z. **158**, 22 (1958).

23) *Czerch, W., K. Frühauf* und *U. Hofmann*, Ber. Dtsch. Keram. Ges. (i. Druck).

24) *Weiss, Armin* (unveröffentlichte Mitteilung).

25) *Barshad, J.*, Amer. Mineral. **33**, 655 (1948); **34**, 675 (1949); *T. D. Wright* und *J. Monahan*, AERE E/R 2707, Harwell England (1958); *W. Hoffmann* und *U. Hofmann* (i. Druck).

26) *Correns, C. W.*, Naturwiss. **31**, 35 (1943); *Armin Weiss, A. Scholz* und *U. Hofmann*, Z. Naturforsch. **11b**, 429 (1956).

27) *Strese, H.* und *U. Hofmann*, Z. anorg. allg. Chemie **247**, 65 (1941).

28) *Weiss, Armin, A. Mehler* und *U. Hofmann*, Z. Naturforsch. **11b**, 431 (1956).

29) *Weiss, Armin*, Chem. Ber. **91**, 487 (1958).

30) *Weiss, Armin, A. Mehler* und *U. Hofmann*, Z. Naturforsch. **11b**, 435 (1956).

31) *Weiss, Armin* und *E. Michel*, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 313 (1958).

32) *Michel, Eugen*, Dissertation (Darmstadt 1960).

33) *Crick, F. H. C.* und *J. D. Watson*, Proc. Roy. Soc. London A **223**, 80 (1954).

34) *Kuhn, R.* und *H. J. Bielig*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, 1080 (1940).

35) *Schramm, G.*, Angew. Chem. **71**, 53 (1959).

36) *Felix, K.*, Naturwiss. **46**, 31 (1959).

Diskussion

K. Hess (Hannover): Die Darstellung hat in eindrucksvoller Weise gezeigt, daß die Quellung so verschiedenartiger Systeme durch Berücksichtigung der zwischenmolekularen Strukturen bei der Einlagerung von wasserbindenden Bestandteilen wie den besprochenen Kationen einheitlich betrachtet werden kann. Die Beispiele für Schichtgitter-Quellungen lassen sich leicht noch vermehren. Gleichartige Erscheinungen zeigen Seifen und seifenähnliche Stoffe und ich darf hier an das auch von uns untersuchte System „Zellulosexanthat" erinnern, dessen Schichtgitter sich nach Maßgabe der Anwesenheit hydratisierbarer Kationen der Xanthatgruppen in einer einzigen Richtung (Netzebenenschar entsprechend 101) kontinuierlich aufweitet.

Hinsichtlich der Quellung von Kollagenfasern erscheint es heute als gesichert, daß für die vom Vortragenden erwähnte, im Elektronenmikroskop erkennbare, Querstreifung nicht nur die Möglichkeit eines periodischen Einbaus verschieden dichter Gruppen wie z. B. basischer Guanidingruppen zu diskutieren ist, sondern daß diese Streifung auch durch eine periodische Wechselfolge gittergeordneter und ungeordneter Segmente in Faserrichtung begründet sein kann. Es ist vielleicht für die weitere Entwicklung in der Erkenntnis der sehr kompliziert zusammengesetzten Proteinfasern zu begrüßen, daß heute Modelle mit übersichtlicher chemischer Konstitution wie synthetische Fasern, insbesondere auch Polyamidfasern und Zellulosefasern, zur Verfügung stehen, die eine dem Kollagen sehr ähnliche Überstruktur sowohl bei Anwendung von *Röntgen*-Kleinwinkelstrahlung als auch bei elektronenmikroskopischer Beobachtung nach Einlagerung schwerer Atome in die gitter-ungeordneten Bereiche zu erkennen geben. Obgleich die monoton aus Aminocapronsäure-Gruppen aufgebauten Kettenmoleküle der Perlonfasern *keine* basischen Gruppen enthalten, nehmen sie bis zu 15% auswaschresistente Phosphorwolframsäure auf und zeigen dann ähnliche Längsperioden wie Kollagen, wobei die Größenordnungen der Perioden auch denen des Kollagens entsprechen (etwa 25 Å, etwa 50 Å, etwa 100 Å, sowie 500–600 Å). Damit soll gewiß nicht bestritten werden, daß über eine derartige Bindungsmöglichkeit von Phosphorwolframsäure bei Kollagen diese auch noch durch starke basische Gruppen gebunden werden kann. Es bedarf aber der Nachprüfung, inwieweit beide Bindungsmöglichkeiten (Einlagerung von PWS in gitterungeordnete Bereiche und Fixierung durch basische Gruppen) Anlaß für die Streifung geben und wie weit sie sich gegebenenfalls überschneiden.

Bei dem vom Vortragenden gegebenen Bild der Kollagenquellung ist nur die Querquellung berücksichtigt, und ich möchte fragen, wie nach Auffassung des Herrn Referenten die bei Quellung und Entquellung viel größeren Formänderungen in Faserlängsrichtung zustande kommen.

R. Köhler (Düsseldorf): Wenn man die Quellung des Kollagens mit dem nach Ihren Versuchen erhaltenen Schema der Quellung von Montmorillonit, Polyphosphaten, Nukleinsäuren, Alginsäuren und dergl. vergleicht, so ergeben sich meiner Ansicht nach doch für Kollagen andere Verhältnisse. Man kann doch wohl annehmen, daß *chemisch* zwischen Kollagen und Gelatine kaum ein Unterschied besteht. Wenn das Kollagen bzw. Gelatinequellung analog der der Schichtsilikate erfolgt, dann sollte die Quellung von Gelatine in verdünnter NaOH bei Ausschluß eines chemischen Abbaues unbegrenzt und nur bei Gegenwart von Ca-Ionen begrenzt sein. Das ist bekanntlich nicht der Fall. Was verhindert nun die unbegrenzte Quellung der Gelatine? Chemische Vernetzungen, wie die von Ihnen in Kollagen vorausgesetzten Zuckerbrücken, können es nicht sein; denn bei Anwesenheit von Vernetzungen selbst minimalen Ausmaßes dürfte die Löslichkeit der Gelatine bei Temperaturen $> 40°$ nicht vorhanden sein.

J. L. v. Eichborn (Bonn): Im Anschluß an unsere Ausführungen über Wasseranlagerung an suspendierte und sedimentierende Tonmineralpartikel, welche bei der Sedimentationsanalyse von Böden die ermittelten „Äquivalentdurchmesser" zu klein errechnen läßt, möchte ich auf folgenden Vergleich hinweisen, der ein weiteres Beispiel für die Bedeutung der Quellungs- und Wasseranlagerungsvorgänge abgibt:

Die für die Fruchtbarkeit eines Bodens wichtige Permeabilität wird durch Eintausch von Na^+- und Mg^{++} – anstelle von K^+ – und Ca^{++}-Ionen stark erniedrigt, weil in den Poren des Bodens, soweit ihre Wände durch Tonpartikel gebildet werden, dann mehr Wasser als Hydratwasser festgelegt oder mindestens stark verzähigt ist. Das spielt z. B. bei den Marschböden, die durch Meerwasser zeitweise überflutet waren, eine praktisch wichtige Rolle.

Will man die „Permeabilität" eines Bodens gegebener Packungsdichte, Korngrößenverteilung und chemischer Zusammensetzung also experimentell ermitteln, so wird man nicht gerade hochkonzentrierte wäßrige Na^+-Ionenlösung als Versuchsflüssigkeit nehmen.

Gerade das geschieht aber bei den üblichen routinemäßigen Sedimentationsanalysen von Böden meist heute noch, bei denen man Alkalisalze ($Na_4P_2O_7$ vor allem) als wirksamstes Aufschlußmittel von Bodenproben in wäßriger Lösung benutzt und nachher diese Lösung auch als Suspensionsflüssigkeit beibehält.

Schlußwort *U. Hofmann* (Darmstadt):

Zu *K. Hess* (Hannover): Unsere Ansicht, daß die Anordnung der schweren und leichten Aminosäuren Wesentliches mit der Querstreifung des Kollagens zu tun hat, ist begründet auf quantitative Messungen der Bindung von Phosphorwolframsäure bzw. Chromkomplexen an Kollagen mit variiertem Gehalt an basischen bzw. sauren Gruppen im Vergleich mit der Massendicke der Querstreifen. Um die Ursache der Querstreifen, die Herr *Hess* bei anderen Fasern fand, zu finden, wird man entsprechende, dem jeweiligen Objekt angepaßte Untersuchungen ausführen müssen.

Zu *R. Köhler* (Düsseldorf): Man kann die Quellung von Kollagen nicht mit der Quellung von Schichtsilikaten vergleichen, weil, wie ich es zu Anfang meines Vortrages ausführte, das Kollagen sowohl Kationen bindende wie auch Anionen bindende funktionelle Gruppen besitzt.

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Lorand Universität Budapest (Ungarn)

Über die Löslichkeit des Kollagens in verschiedenen Pufferlösungen

Von A. Buzágh

Mit 4 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 9. November 1959)

Auf dem Gebiete der Kolloidchemie der Eiweißkörper ist auch heute die Frage nicht abgeschlossen, in welchem Maße die verschiedenen Elektrolyte die Löslichkeit der übrigens im Wasser unlöslichen bzw. schwer löslichen Eiweißkörper beeinflussen.

Es wurde wohl der Einfluß der Säuren und Alkalien oft und ziemlich eingehend untersucht; und doch bestehen diesbezüglich noch erhebliche Ungewißheiten.

Bisher sind insbesondere zwei Fragen offen geblieben: 1. in welchem Maße ist die Löslichkeit eines übrigens im Wasser unlöslichen Eiweißstoffes von der Wasserstoffionkonzentration abhängig, und 2. in welchem Sinne und in welchem Maße ist der Lösungszustand der gelösten Substanz von der Zusammensetzung des Lösungsmittels, d. h. von der Art und Konzentration der anwesenden – an und für sich nicht lösenden – Bestandteile, abhängig.

Diese Fragen sind im Zusammenhang mit der Frage der Strukturbildung der aus Kollagenlösungen darstellbaren Kollagengele aufgetaucht.

Es ist seit vielen Jahren bekannt (1), daß sich aus Kollagenlösungen, die man aus Kollagensubstanzen, wie z. B. aus Fischblasen oder aus Sehnen durch Extraktion mit verdünnten Säuren erhalten kann, mit neutralen Elektrolyten verschiedenartig strukturierte Gele, u. a. auch faserige Gele, darstellen lassen.

Es wurde ferner ebenfalls vor vielen Jahren festgestellt, daß man faserbildungsfähige Kollagenlösungen nur mit Säuren bestimmter optimaler Konzentration erhalten kann. Die Art und Konzentration des Koagulators spielt eine untergeordnete Rolle. Wenn die Konzentration der Säurelösung, mit der die Kollagenlösung dargestellt wird, von der optimalen Konzentration abweicht, so wird die Faserstruktur immer verschwommener, und schließlich erhält man schwammige Gele ohne näher definierbaren Charakter.

Bei Essigsäure liegt das optimale Gebiet etwa zwischen 1 und 2 Millimol/l. Bei dieser Konzentration erhält man sehr deutliche Faserstruktur. Wird die Säurekonzentration erhöht oder erniedrigt, so verschwindet allmählich die Faserbildungsfähigkeit.

Es ist offensichtlich, daß man hier vor allem mit dem Einfluß bzw. mit der lösenden Wirkung der Wasserstoffionen zu rechnen hat. Nun sind aber dabei auch die Anionen nicht indifferent. Dies beweist die Tatsache,

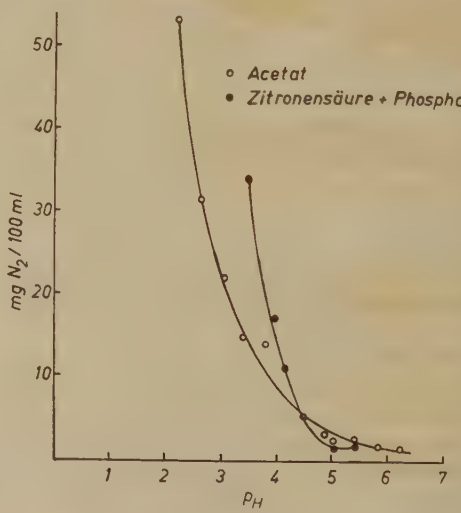


Abb. 1. Löslichkeit des Kollagens in Pufferlösungen mit schwacher Säure

daß das erwähnte optimale Gebiet der Faserbildungsfähigkeit ziemlich stark von der Art des Anions der Säure abhängig ist. Bei Essigsäure liegt das optimale Gebiet – wie bereits erwähnt – zwischen 1 und 2 Millimol/l bei Salzsäure liegt es zwischen 3 und 4 Millimol und bei Schwefelsäure genau bei 4 Millimol/l.

Diese Feststellung hat uns veranlaßt, den Einfluß der Wasserstoffionkonzentration auf die Faserbildungsfähigkeit der Kollagenlösungen näher zu untersuchen. Dies geschah dadurch, daß wir die Koagulationsfähigkeit bzw. die Faserbildungsfähigkeit der mit verschiedenen Pufferlösungen dargestellten Kol-

lagenlösungen untersuchten. So ergab sich zwangsläufig, daß wir die Löslichkeit des Kollagens in verschiedenen Pufferlösungen, bei verschiedenen p_H-Werten bestimmen mußten. Die Untersuchungen wurden mit aus Fischblasen dargestellten, sorgfältig gereinigten, getrockneten Kollagenpräparaten ausgeführt[1]).

Die angewandten Pufferlösungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

schiedenen Pufferlösungen verschiedene Löslichkeit. Es ist also die Löslichkeit nicht nur von der Wasserstoffionenkonzentration, sondern auch von den anderen Bestandteilen des Lösungsmittels abhängig.

Beachtenswert ist ferner, daß aus diesen Kollagenlösungen, die also mit den erwähnten zwei Pufferlösungen erhältlich sind, sich Gele bzw. Niederschläge mit Faserstruktur nicht darstellen lassen.

Tabelle 1

Die verwendeten Pufferlösungen

	Zusammensetzung		p_H-Bereich
I. 1 · Acetat	0,2 Mol Na-Acetat	+ 0,2 Mol Essigsäure	3,5– 5,5
I. 2 · Zitronensäurephosphat	0,2 Mol Na_2HPO_4	+ 0,1 Mol Zitronensäure	2,2– 6,9
II. 1 · Glykokoll-HCl	7,50 g Glykokoll + 5,58 g NaCl } 1	+ 0,1 n HCl	1,4– 3,6
II. 2 · Zitrat-HCl	0,1 Mol Zitrat	+ 0,1 n HCl	1,6– 4,5
III. 1 · Glykokoll-NaOH	7,50 g Glykokoll + 5,58 g NaCl } 1	+ 0,1 n NaOH	7,7–14,5
III. 2 · Zitrat-NaOH	0,1 Mol Zitrat	+ 0.1 n NaOH	4,9– 9,2
III. 3 · Borat-NaOH	12,40 Borsäure + 100 ml n NaOH } 1	+ 0,1 n NaOH	9,2–11,5
III. 4 · Phosphat	0,2 n KH_2PO_4	+ 0,2 n Na_2HPO_4	4,5– 8,6
IV. *Britton-Robinson*	0,04 Mol Essigsäure, 0,04 Mol H_3PO_4, 0,04 Mol H_3BO_3 } 1	+ 0,2 n NaOH	1,9–12,5

Es sind in dieser Serie vier Gruppen vertreten:

1. Puffer mit schwacher Säure
2. Puffer mit starker Säure
3. Alkalische Puffer
4. Universalpuffer nach *Britton* u. *Robinson*, mit dem sich der p_H-Wert innerhalb eines sehr breiten Bereiches, sowohl in saurem, wie in alkalischem Gebiete variieren läßt.

Zur Koagulation der erhaltenen Lösungen wurden KCl-Lösungen von 0,1 molarer Konzentration angewandt. Die Niederschläge wurden mikroskopisch untersucht.

Die Messungen der Löslichkeit haben zu sehr beachtenswerten Ergebnissen geführt. Die Ergebnisse sind graphisch in Abb. 1–4 dargestellt.

Auf der Abszisse sind die p_H-Werte der Pufferlösungen und auf der Ordinate die Stickstoffgehalt-Werte der erhaltenen Lösungen aufgetragen. Die Konzentration der erhaltenen Kollagenlösungen wird also mittels des Stickstoffgehaltes definiert.

Abb. 1 zeigt die Löslichkeitskurven für Pufferlösungen mit schwachen Säuren, d. h. für die Azetat- und Zitronensäure-Phosphat-Puffer. Die Kurven zeigen einen monotonen Verlauf und konvergieren zu einem Grenzwert beim isoelektrischen Punkt des Kollagens. Es ist aber auffallend, daß sich die Kurven einander nicht decken; einem gleichen p_H-Wert entspricht bei den zwei ver-

Ganz andere Verhältnisse findet man bei den Pufferlösungen mit starken Säuren, wie HCl. Abb. 2 zeigt die mit diesen Pufferlösungen erhaltenen Ergebnisse.

Diese Kurven zeigen einen ganz anderen Charakter wie die soeben gezeigten. Sie durchlaufen ein Maximum und zeigen eine kleinere Löslichkeit bei gleichen p_H-Werten an als die Kurven für Pufferlösungen mit schwachen Säuren. Es kommt also bei diesen Pufferlösungen besonders deutlich zum Ausdruck, daß die Löslichkeit des Kollagens nicht nur durch die Wasserstoffionenkonzentration, sondern auch durch die anderen Bestandteile des Lösungsmittels determiniert ist.

Nun zeigen diese Lösungen auch bezüglich des Charakters der aus ihnen erhaltbaren Gele und bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften Besonderheiten. Eine auffallende Besonderheit ist, daß diese Lösungen eine deutliche Faserbildungsfähigkeit zeigen, insbesondere in dem Gebiete des Maximums der Löslichkeit. Die Faserbildungsfähigkeit nimmt von dem Maximum der Löslichkeit mit steigendem p_H-Wert bis zum isoelektrischen Punkt stetig ab.

Bevor ich aber auf diese besonderen Eigentümlichkeiten dieser faserbildungsfähigen Lösungen eingehe, seien die mit den zwei

[1]) Die Lösungsversuche wurden von Frau *S. Becker* ausgeführt. Für ihre Beihilfe spreche ich ihr auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

weiteren Gruppen der Pufferlösungen erhaltenen Ergebnisse besprochen.

In den alkalischen Puffern ist die Löslichkeit des Kollagens, wie dies die Abb. 3 zeigt, sehr klein. Die Löslichkeit ist auch in diesem Falle von dem p_H-Wert abhängig, sie nimmt mit der Zunahme der Alkalinität der Pufferlösung entsprechend flach ansteigenden Kurven zu. Die Löslichkeitswerte sind aber auch in diesem Falle nicht nur von dem p_H-Wert, sondern auch von anderen Bestandteilen des Lösungsmittels abhängig. Die den verschiedenen Pufferlösungen entsprechenden Kurven liegen auch in diesem Falle nicht übereinander. Es ist auch für diese Lösungen charakteristisch, daß sie mit KCl Gele mit faseriger Struktur *nicht* ergeben.

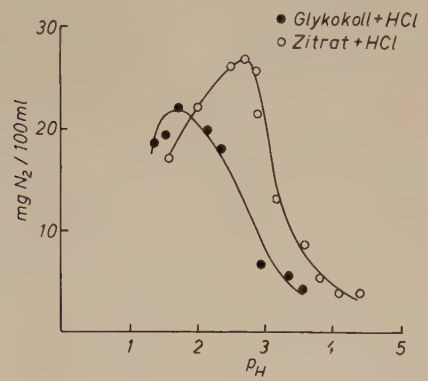


Abb. 2. Löslichkeit des Kollagens in Pufferlösungen mit starker Säure

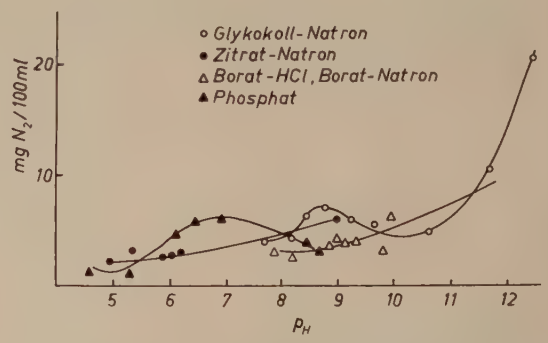


Abb. 3. Löslichkeit des Kollagens in basischen Pufferlösungen

Schließlich sind in der Abb. 4 die mit der *Britton-Robinson*schen Pufferlösung erhaltenen Löslichkeitswerte zu sehen.

Mit diesem Puffer läßt sich der p_H-Wert sowohl in saurem, wie in alkalischem Gebiet variieren. Wie Abb. 4 zeigt, ist die Löslichkeitskurve eine Minimumkurve, deren Tiefpunkt in dem isoelektrischen Gebiet des Kollagens liegt. Es ist auch für diese Lösungen charakteristisch, daß sich faserige Gele auch aus diesen Lösungen nicht darstellen lassen. Die Gele, die man durch Koagulation mit KCl-Lösung erhält, zeigen eine spongoide Struktur.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sowohl für die Löslichkeit des Kollagens, wie für die Struktur der aus den Lösungen darstellbaren Gele nicht nur der p_H-Wert des Lösungsmittels, sondern auch die Art und Konzentration der anderen Bestandteile des Lösungsmittels entscheidend ist. Die Tatsache, daß die Kollagenlösungen, die man mit HCl-Puffern erhält, faserige Gele ergeben, während dies bei den mit anderen Puffern erhaltenen Lösungen nicht der Fall ist, spricht offensichtlich dafür, daß in den faserbildungsfähigen Lösungen das Kollagen in einem besonderen Lösungszustand vorhanden sein muß.

Um über den besonderen Charakter dieser faserbildungsfähigen Lösungen nähere Angaben zu erhalten, wurden noch mehrere andere Eigenschaften dieser Lösungen untersucht.

Es ergab sich folgendes:

1. Die Lösungen zeigen eine deutliche Strömungsdoppelbrechung. Bei den anderen Lösungen, die also keine faserigen Gele ergeben, ist keine bzw. sehr undeutlich ausgeprägte Strömungsdoppelbrechung zu beobachten.

2. Diese Lösungen zeigen eine starke Strukturviskosität. Gewissermaßen tritt die Strukturviskosität auch bei den anderen Lösungen auf, aber auffallenderweise in bedeutend kleinerem Maße als bei bei den erwähnten kritischen Lösungen.

3. Diese Eigenschaften sind temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit zeigt aber einen ganz besonderen Charakter. Nämlich unterhalb von 35–36° C ist die Änderung reversibel. Sowohl die Faserbildung, wie die Strömungsdoppelbrechung und die Strukturviskosität nimmt unterhalb dieser Temperaturgrenze mit zunehmender Temperatur reversibel ab. Oberhalb dieser Temperaturgrenze ist die Änderung dieser Eigenschaften, d. h. die des Lösungszustandes des Kollagens, irreversibel.

Nun, ich glaube, daß es nicht allzu schwer ist, über die Struktur dieser faserbildungsfähigen Kollagenlösungen etwas Näheres auszusagen. Die erwähnten Eigentümlichkeiten sprechen eindeutig dafür, daß in den faserbildungsfähigen Lösungen das Kollagen in

fibrillardispersem Zustand gelöst ist. Die Fibrillen sind aber keine primären Teilchen, keine einzelnen Moleküle, sondern sekundäre Teilchen, also Aggregate oder Assoziate; denn es wäre sonst die erwähnte Reversibilität oder Temperaturabhängigkeit nicht verständlich. Die Struktur der aus diesen Lösungen erhaltbaren faserigen Gele ist somit in dem Lösungszustand quasi prä-formiert.

Der fibrillar-disperse Zustand wird oberhalb von etwa 35° C zerstört, die Lösungen verlieren ihre Faserbildungsfähigkeit. Dies spricht zweifellos dafür, daß in den Gelen des Kollagens, aber auch innerhalb der Teilchen der Kollagenlösungen verschieden starke Bindungskräfte wirksam sind.

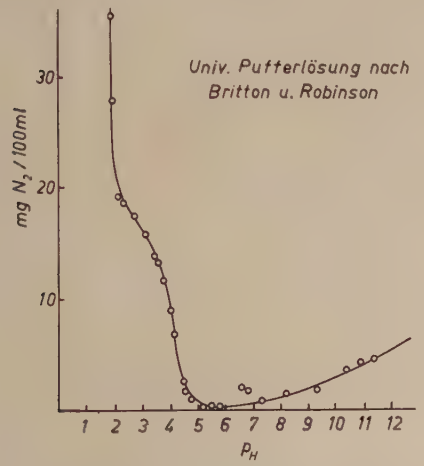


Abb. 4. Löslichkeit des Kollagens in universaler Pufferlösung nach *Britton* und *Robinson*

Es tauchen nun die folgenden grundlegenden Fragen auf: 1. Warum ist die Löslichkeit bei gleichen p_H-Werten in verschiedenen Pufferlösungen verschieden? – 2. Worauf sind die Unterschiede, die sich bei den mit verschiedenen Pufferlösungen erhaltbaren Kollagenlösungen zeigen, grundsätzlich zurückzuführen? – und 3. Warum sind faserbildungsfähige Lösungen nur mit Pufferlösungen bestimmter Zusammensetzung erhaltbar?

Diese Fragen, die offensichtlich von allgemeiner kolloidchemischer Bedeutung sind, lassen sich zur Zeit nicht befriedigend beantworten. – Es handelt sich hier zweifellos um die Fragen der Peptisation der Gele in solchen Peptisatorlösungen, in denen die peptisierende Wirkung vor allem den Wasserstoffionen zugeschrieben werden muß. Dafür spricht die Tatsache, daß die Löslichkeit in dem sauren Gebiet bedeutend größer ist als in dem alkalischen Gebiet. In dem sauren Gebiet ist auch der Einfluß der anderen Bestandteile der Pufferlösungen bedeutend größer als bei den p_H-Werten oberhalb des isoelektrischen Punktes.

Diese Tatsachen sprechen offenbar dafür, daß in dem Kollagen solche Bindungen wirksam sind, die mit Wasserstoffionen gelockert werden können. Diese lösende, peptisierende Wirkung der Wasserstoffionen kann – wie dies bekannt ist – im extremen Fall eine tiefgreifende hydrolytische Wirkung sein. Sie kann sich aber nur auf die Lockerung der intermizellaren Bindungskräfte beschränken. Daß eine solche gebremste peptisierende Wirkung auftreten kann, beweist eben die Möglichkeit der Entstehung von fibrillardispersen Lösungen.

Es ist eine schwer beantwortbare Frage, worauf der Einfluß der anderen Bestandteile des Lösungsmittels beruht. Die angeführten Versuche sind viel bescheidener, als daß man aus ihren Ergebnissen diese Frage schon beantworten konnte. Allerdings läßt sich so viel sagen, daß der Einfluß der sog. indifferenten Bestandteile des Lösungsmittels offensichtlich auf eine mildere oder stärkere Blockierung der Bindungsstellen, die übrigens durch Wasserstoffionen gesprengt werden können, zurückzuführen ist. Mit einem solchen Effekt ist bei der Entstehung der fibrillar-dispersen Lösungen mit Recht zu rechnen.

Andererseits stellen die angeführten Versuche ein sehr lehrreiches Beispiel dar, aus dem sehr deutlich zu ersehen ist, daß die meisten kolloidchemischen Vorgänge und i. allg. die kolloiden Systeme allein mit der H-Konzentration eindeutig nicht definiert werden können. Und dies ist nicht nur bei den so komplizierten Stoffen, wie es Eiweißkörper sind, sondern auch bei den viel einfacheren anorganischen Systemen zu berücksichtigen. Es sind u. a. besonders die Peptisations- und Quellungsvorgänge in Elektrolytlösungen derartige Vorgänge, bei denen der Einfluß der anscheinend indifferenten Stoffe niemals vernachlässigt werden darf. Auf eine solche Mitwirkung hat erstmals *A. Kuhn* (2) vor vielen Jahren in Zusammenhang mit seinen Quellungsuntersuchungen hingewiesen. –

Zusammenfassung

Es wurde die Löslichkeit des aus Fischblasen dargestellten, getrockneten Kollagens in verschiedenen Pufferlösungen, bei verschiedenen p_H-Werten gemessen. Die erhaltenen Löslichkeitskurven zeigen, daß die Löslichkeit des Kollagens nicht nur von der Wasserstoffionkonzentration des Lösungsmittels, sondern auch von der Art der anderen Bestandteile der Pufferlösung abhängt. Aus den Kollagenlösungen lassen sich durch

Koagulation mit Elektrolyten Gele mit verschiedener Struktur erhalten. So sind auch faserige Gele erhaltbar. In den faserbildungsfähigen Lösungen ist das Kollagen in fibrillardispersem Zustand gelöst. Diese Lösungen zeigen eine starke Strömungsdoppelbrechung und Strukturviskosität. Diese Eigenschaften sind temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit ist unterhalb von 35° C reversibel, oberhalb von 35° C irreversibel. Es wird auf die allgemeine kolloidchemische Bedeutung der angeführten Erscheinungen hingewiesen.

Schrifttum

1) *Buzágh, A.*, Kolloid-Z. **101**, 149 (1942).
2) *Kuhn, A.*, Kolloidchem. Beih. **22**, 421 (1926).

Diskussion

U. Hofmann (Darmstadt): Beim Lösen des Kollagens ist der Vorgang nicht so einfach wie bei der Quellung. Wahrscheinlich müssen Quervernetzungen besonderer Art, vielleicht Kohlenhydratbrücken[1]) gelöst werden. Darüber hinaus nimmt man an, daß die Lösung Tropokollagenmoleküle enthält, die nur etwa 3000 Å lang sind und durch Zerschneiden der viel längeren Protofibrillen entstanden sein sollten. – Während Sie aus Zitratpufferlösungen keine Fasern mehr erhalten, sondern Gele, kann man aus den gleichen Lösungen durch geeignet geführte Dialyse Fibrillen mit bester Querstreifungsstruktur erhalten („Prokollagen" nach *Orechowitsch*).

Schlußwort *A. Buzágh* (Budapest):

Der Einfluß der Quervernetzungen ist höchst wahrscheinlich. – Aus Zitratlösungen lassen sich auch durch Dialyse keine Fibrillen erhalten.

[1]) *H. Hörmann*, Vortrag auf der Int. Gerberei-Tagung München 8. 9. 1959.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Untersuchungen über die Gelierung von Seifen mit Kohlenwasserstoffen

Von O. Henning

Mit 19 Abbildungen in 24 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 22. November 1959)

1. Einleitung

Seifen setzen sich aus einer polaren Metallcarboxylgruppe und einem unpolaren Kohlenwasserstoffrest zusammen, wodurch sich ungewöhnliche Eigenschaften ergeben, die sie zu idealen Substanzen für das Studium kolloidchemischer Erscheinungen machen. Man findet Löslichkeit der Seifen sowohl in polaren als auch in unpolaren Flüssigkeiten. Weiterhin findet man durch Seifen verursachte Solubilisationseffekte, wobei auf die Arbeiten von *McBain* (1), *Philippoff* (2), *Bose* (3) und *Dervichian* (4) hingewiesen sei.

Durch Erhitzen hergestellte Seifenlösungen zeigen beim Abkühlen oft einen Gelierungseffekt, sie erstarren zu mehr oder weniger festen, klar durchsichtigen oder trüben Gelen.

Unter einem „Gel" versteht man ein aus festen und flüssigen Anteilen bestehendes System, bei dem die festen Teilchen in zueinander geordneten Lagen fixiert sind. Es besitzt dabei den Charakter eines festen Stoffes, der dadurch zustande kommt, daß die Teilchen auf irgendeine Weise eine kohärente Struktur bilden, die in eine Flüssigkeit eingelagert ist. Obwohl Gele sehr flüssigkeitsreich sind, insbesondere die untersuchten Seifengele, besitzen sie wie Festkörper eine Gestalt und elastische Eigenschaften. Gele stellen also Systeme dar, die aus mindestens zwei Komponenten bestehen.

Zur Kennzeichnung der Gel-Bildung zeigt das Schema in Abb. 1 die Mischungseigenschaften (Gel als Mischung aus einem festen Stoff und einer Flüssigkeit betrachtet), woraus hervorgeht, welche Eigenschaften der Komponenten die Mischung noch besitzt und welche nicht.

Die meisten älteren Arbeiten auf dem Gebiet der Gelierung von Seifen mit organischen Lösungsmitteln sind aber mit mehr oder weniger ungenau definierten Substanzen (Handelsprodukte) durchgeführt worden

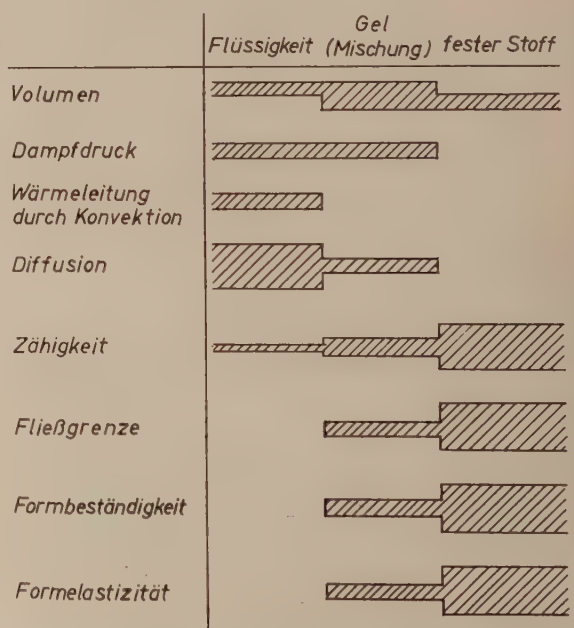


Abb. 1. Vergleich der Gel-Eigenschaften mit den Eigenschaften der Gelkomponenten (Flüssigkeit, fester Stoff). Die schraffierten Felder zeigen die Veränderungen bei der Gelbildung

Tabelle 1

Wirksamkeit von Zusätzen (0,004 m) bei der Gelierung von Natriumstearat (0,02 m) mit Dekalin (Auswahl)

A *Gelierungstendenz*: 1 steifes Gel – 2 halbfestes Gel – 3 leichte Gelierung (Pfropfenbildung) – 4 keine Gelierung – 5 keine Gelierung, Seife stark abgesetzt. B *Optische Beschaffenheit*: 1 klar durchsichtig – 2 leicht trübe – 3 trübe – 4 stark trübe

Zusatz	A	B	Zusatz	A	B	Zusatz	A	B
Behen- bis Palmitinsäure	1	2	Triphenylessigsäure	1	2	Methylalkohol	2	4
Myristin- bis Propionsäure	1	1	o-, m- und p-Nitrophenyl-			Äthylalkohol	2	4
Essigsäure	1	2	essigsäure	1	4	n-Propylalkohol	2	4
Ameisensäure	5	–	Mandelsäure	1	3	i-Propylalkohol	4	4
i-Capronsäure	1	1	Zimtsäure	3	2	Laurylalkohol	4	4
Methyläthylessigsäure	1	3	Benzoesäure	3	1	Wasser	1	4
Ölsäure	1	2	o-Amidobenzoesäure	4	4	Glykol	1	4
DL-α-Bromstearinsäure	1	2	Anthranilsäure	4	4	Glycerin	1	3
Monochloressigsäure	5	–	Salicylsäure	3	4	Hexantriol	1	4
Dichloressigsäure	4	3	o-, m- und p-Phthalsäure	4	3	NaOH	4	2
Trichloressigsäure	4	4	Pikrinsäure	1	4	Äthylglykol	4	2
Milchsäure	3	2	Cholsäure	3	3	Phenol	4	2
α-Oxystearinsäure	2	2	Ester und Aldehyde	4	2	Chinhydron	4	2
DL-Äpfelsäure	3	2	Benzophenon	4	2	n-Butylamin	4	2
Schleimsäure	4	3	Anisol	4	2	1.4-Butylenglykol	1	4
Glycin	3	3	Acetylchlorid	5	–	Diäthylenglykol	1	4
DL-Valin	1	2	Stearinsäurechlorid	5	–	Hydrochinon	2	2
Hippursäure	1	2	Acetanhydrid	5	–	Resorcin	1	4
Bernsteinsäure	4	4	Acetonitril	5	–	p-Nitrophenol	1	4
Adipinsäure	4	4	Acetamid	1	4	Äthylenchlorhydrin	4	2
Korksäure	4	4	Phenylacetamid	1	4	Gelatine	4	2
Fumarsäure	4	3	Stearinsäureamid	1	4	Metol	4	2
Phenylessigsäure	1	2	Succinimid	1	4	Guajakol	4	2

und gingen von technisch-wirtschaftlichen Fragestellungen aus, so daß über die physikalisch-chemischen Grundlagen dieser Gelierungserscheinungen noch viele Fragen offen stehen. Bei Verwendung hochgereinigten Untersuchungsmaterials ergeben sich oft ganz andere Verhältnisse.

2. Experimentelles

2.1 Allgemeines

Eine wäßrige oder alkoholische Lösung von Natriumstearat geliert bei der Abkühlung bei 71° C (5). Bei dieser Temperatur zeigt die reine Seife (ohne Lösungsmittel) eine mesomorphe Umwandlung, die sog. genotypische Umwandlung (6). Wie wir feststellten, geliert eine Lösung von Natriumstearat in Dekalin bei 132° C. Auch bei dieser Temperatur zeigt die reine Seife eine mesomorphe Umwandlung, die sog. subway-waxy-Umwandlung (6a).

Während die Gelierung mit Wasser oder mit Alkoholen ohne Zusätze erfolgt, ist zur Gelierung mit Kohlenwasserstoffen die Anwesenheit einer geeigneten Zusatzkomponente in geringer Konzentration notwendig.

Es sollte untersucht werden, welche Substanzen durch ihre Anwesenheit zur Gelierung der Systeme führen und auf welche Ursachen diese Erscheinung zurückgeführt werden kann.

Die ersten Versuche, die mit einer gewöhnlichen Waschseife und einem Dekalin mit der Bezeichnung ‚reinst' durchgeführt wurden, ergaben steife und trübe Gele. Als dann ein reines Natriumstearat und chemisch gereinigtes und gut getrocknetes Dekalin[1]) verwendet wurden, zeigte sich keinerlei Gelierung. Die Anwesenheit der bei der Reinigung entfernten Verunreinigungen ist also notwendig, um Gel-Bildung hervorzurufen. Es wurde eine große Anzahl chemisch unterschiedlicher Stoffe als Zusätze untersucht und ihre Wirksamkeit bei der Abkühlung des Systems Natriumstearat/Dekalin beobachtet und systematisch verfolgt.

2.2 Makroskopische Methode

Die Substanzen wurden in großen Reagenzgläsern bis zum Siedepunkt des Dekalins erhitzt, etwa 30 sec am Sieden gehalten, wobei klare Lösung eintrat, und zur Abkühlung bis auf Zimmertemperatur senkrecht abgestellt. Nach 3 Std. war der Wärmeaustausch mit der Umgebung beendet, und die Gläser wurden unter Schräghalten photographiert. Beim Vergleich der Bilderreihen sind Zusammenhänge in qualitativer Hinsicht gut erkennbar.

Eine Auswahl der verwendeten Zusatzstoffe und Lösungsmittel mit Angabe der Gelierungstendenz und der optischen Be-

[1]) Über die angewandten Reinigungsmethoden vgl. *O. Henning*, Dissertation (Jena 1958).

Tabelle 2

Gelierung des Systems 0,02 m Natriumstearat/0,004 m Stearinsäure mit verschiedenen Lösungsmitteln nach Erhitzen auf 132° C

A *Gelierungstendenz*: 1 steifes Gel – 2 halbfestes Gel – 3 leichte Gelierung (Pfropfenbildung) – 4 keine Gelierung – 5 keine Gelierung, Seife stark abgesetzt. B *Optische Beschaffenheit*: 1 klar durchsichtig – 2 leicht trübe – 3 trübe – 4 stark trübe

Lösungsmittel	A	B	Lösungsmittel	A	B
n-Pentan	5	–	Essigsäureäthylester	5	–
n-Hexan bis n-Tridecan	1	4	Di-n-propyläther	1	2
Chloroform	4	4	Tetralin	1	4
Tetrachlorkohlenstoff	4	3	Limonen	1	2
Trichloräthylen	4	2	Benzylalkohol	1	2
Benzol	1	1	Glykol	4	4
Fluor- und Chlorbenzol	1	1	Äthylglykol	4	1
Brombenzol	2	4	Diäthylenglykol	4	1
Toluol	1	1	Glycerin	1	4
o- und p-Chlortoluol	3	3	Wasser	1	4
Nitrobenzol	4	4	Ameisensäure	4	4
Cyclohexan	1	4	Essig-, Propion- und Önantsäure	4	1
n-Butylalkohol	4	4	Phthalsäuredimethylester	5	–
Pyridin	1	2	Dioxan	4	3
α-Picolin	1	2	Tetrahydrofuran	5	–
Piperidin	1	2	Dimethylformamid	1	4
Tetrahydrofuran	4	4	Dibenzyläther	4	3
Methylalkohol	5	–	Acetanhydrid	4	1
Äthylalkohol	1	4	Schwefelkohlenstoff	4	4
Cyclohexanol	4	4			

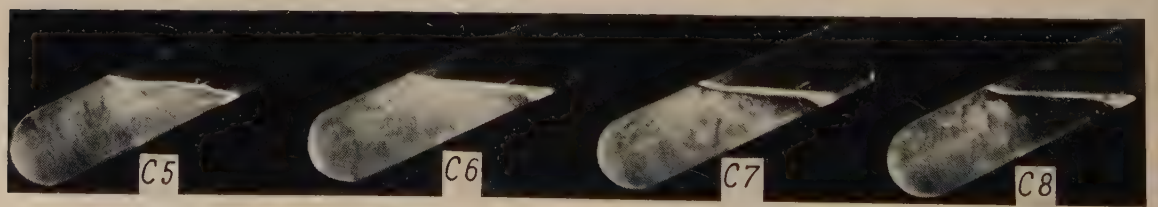
schaffenheit der Endsysteme ist in Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Abb. 2 zeigt, daß bei der Zusammensetzung: 70 mg Natriumstearat (Abk. NaSt), 30 mg Stearinsäure (Kürzg. HSt) und 25 ml Dekalin (Bild C 4) Erstarrung eintrat. Ein zu den weiter unten beschriebenen rheologischen Untersuchungen geeignetes Gel mit hinreichender Festigkeit wurde mit etwas größerer Seifenkonzentration erhalten: 0,02 mol. NaSt und 0,004 mol. HSt. Die NaSt-Konzentration betrug bei den folgenden Versuchen immer 0,02 mol.

Mit Ausnahme der Ameisensäure erwiesen sich auch n-Carbonsäuren mit anderen Kettenlängen als wirksam. Mit substituierten und ungesättigten n-Carbonsäuren als Zusatz erfolgt nicht immer Gel-Bildung, mit verzweigten Carbonsäuren jedoch in jedem Falle. Dicarbonsäuren sowie Oxy- und Aminosäuren sind unwirksam. Mit aromatischen Carbonsäuren als Zusätzen ergeben sich ebenfalls unterschiedliche Gelierungstendenzen.

Während Säurechloride und -anhydride keine Gelierung bewirken (die Seife bildet hier ein auffallend kleines Sediment am Gefäßboden), waren Säureamide stark wirksam, etwa so wie die *n*-Carbonsäuren selbst. Auch Ester, Ketone und Äther sowie Aldehyde zeigten keine Gelierung, jedoch sind niedere Alkohole schwach wirksam. Manche Hydroxylgruppen-haltige Verbindungen, wie Wasser, Glykol, Glycerin, Hexantriol und Hydro-

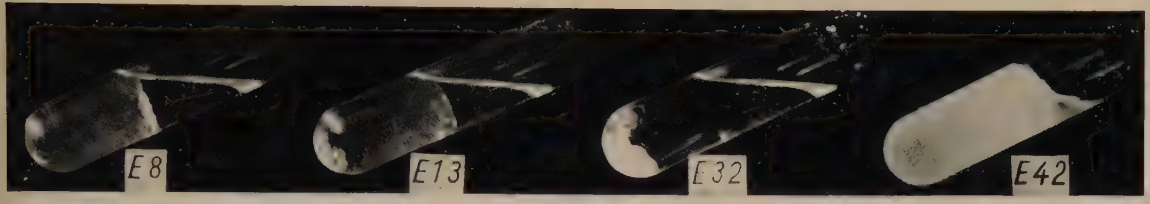
100 mg NaSt | 90 mg NaSt, 10 mg HSt | 80 mg NaSt, 20 mg HSt | 70 mg NaSt, 30 mg HSt



60 mg NaSt, 40 mg HSt | 50 mg NaSt, 50 mg NaSt | 40 mg NaSt, 60 mg HSt | 30 mg NaSt, 70 mg HSt

Abb. 2. Gelierung verschiedener Natriumstearat/Stearinsäuregemische mit je 25 ml Dekalin. Erstarrung der Systeme erfolgt bei den Natriumstearat/StearinsäureMischungsverhältnissen 80:20 und 70:30; mit mehr oder weniger Stearinsäure tritt keine Gelbildung ein

Stearinsäure | Bromstearinsäure | Ölsäure | Oxystearinsäure



Stearinsäuremethylester | Stearylalkohol | Stearinsäurechlorid | Stearinsäureamid

Abb. 3. Wirksamkeit des Zusatzes von Stearinsäure und ihrer Derivate bei der Gelierung von Natriumstearat mit Dekalin. Erstarrung erfolgt nur mit einigen Säuren und dem Amid. Das Säurechlorid führt zu einem sehr kleinen Sedimentationsvolumen des Natriumstearats

chinon sind wirksam, andere wie Natriumhydroxyd, Äthylenchlorhydrin und Phenol unwirksam. Zusammenfassend zeigt Abb. 3 das Modellsystem Natriumstearat/Dekalin nach Zusatz verschiedener Stearinsäurederivate.

Werden zu einem Standard-Gel aus 0,02 m NaSt und 0,004 m HSt in Dekalin Amine zugesetzt, so wird die Wirksamkeit der Stearinsäure aufgehoben, wie die Verflüssigung der Systeme nach nochmaligem Aufkochen zeigt.

Neben Dekalin wurden auch andere Lösungsmittel auf ihre Gelierbarkeit mit Natriumstearat untersucht. *n*-Kohlenwasserstoffe zeigen ab *n*-Oktan Gel-Bildung; *n*-Heptan und *n*-Hexan zeigten nach Erhitzen im Autoklaven[2]) mit NaSt/HSt ebenfalls Gel-Bildung. Eine Ausnahme bildet *n*-Pentan, mit welchem auch nach Druckbehandlung keine Gel-Bildung erfolgte. Die Druckbehandlung war notwendig, um die Siedepunkte einiger Lösungsmittel heraufzusetzen, da NaSt zur Gelierung eine kritische Gel-Bildungs-Temperatur von 132° C benötigt.

2.3 Fließverhalten

Die makroskopischen Versuchsreihen geben nur einen groben Überblick über die Gelierung des Natriumstearats in Abhängigkeit von der Art der flüssigen Komponente und der Zusatzkomponente. Zur genaueren Kennzeichnung wurde das rheologische Verhalten der Gele untersucht, da die Gele in ihrer Festigkeit, Elastizität, Stabilität und Thixotropie Unterschiede aufweisen.

Als Meßgeräte kommen in erster Linie Viskosimeter vom Couette-Typ in Frage. Es wurde daher ein für diese Zwecke geeigneter, auf dem Couette-Prinzip beruhender Scherkraftmesser gebaut und nach eingehender Erprobung zur Messung von Seifen-Gelen angewendet. Das Meßprinzip besteht in der Messung und Registrierung des Winkels, um den ein an einem Torsionsband hängender Glaszylinder von einem sich konstant drehenden Gel mitgenommen wird.

[2]) Über die ausführliche Beschreibung der Autoklavenmethode vgl. *O. Henning*, Dissertation (Jena 1958).

2.31 Bau und Meßprinzip des Scherkraftmessers

Die Meßanordnung besteht aus dem Scherkraftmesser und einem Koordinatenschreiber[3]). Als Meßgefäße wurden unten zugeschmolzene KPG-Rohre (Innendurchmesser 24 mm, Länge 190 mm) verwendet, in denen nach Einwägen der festen Substanzen und Einpipettieren der Lösungsmittel die Gele durch Aufkochen direkt hergestellt wurden. Die inneren Zylinder bestehen aus außen kalibriertem KPG-Rohr und sind unten ebenfalls mit Rundböden versehen. Da diese Rohre einen äußeren Durchmesser von 16 mm haben, ergibt sich eine Spaltbreite zwischen äußerem und innerem Zylinder von 4,0 mm. Bei Verwendung von 25 ml Flüssigkeit beträgt die Füllhöhe etwa 90 mm. Zur Halterung und Zentrierung des inneren Zylinders wurden Ringe aus Decelith angefertigt; je einer mit größerer Bohrung, der auf den äußeren Zylinder (Meßgefäß) paßt, und je einer mit kleinerer Bohrung, der am inneren Zylinder befestigt wird. Nach Einsetzen in die Apparatur, wobei der ganze obere Teil derselben zur Seite geschwenkt werden kann, wird der untere Ring vor der Messung gelockert und etwa 10–15 mm nach unten geschoben, wodurch der innere Zylinder freigegeben wird.

Der innere Zylinder hängt an einem 165 mm langen Torsionsband aus Berylliumbronze. Die Bänder sind auswechselbar, so daß der günstigste Bandquerschnitt ausgewählt werden konnte. An der oberen Befestigung befindet sich eine Justiervorrichtung für die Höhen- und Seitenverstellung (Drehung) des Bandes. Oberhalb der Wechselvorrichtung ist eine magnetische Zentriervorrichtung angebracht, die aus einem feststehenden Elektromagneten und einer Zentrierscheibe aus Eisen besteht. Darüber befindet sich eine Ringskala 360°, die sich wie der innere Zylinder dreht und an einem feststehenden Zeiger abgelesen werden kann. Oberhalb dieser ist der Rotor, bestehend aus zwei besonders profilierten Kupferplatten, angeordnet.

Die Drehung des äußeren Zylinders erfolgt durch einen Synchronmotor und kann durch einen verstellbaren Reibungsantrieb variiert werden. Abb. 4 stellt das Gerät im Schnitt dar.

Die Anzeige der Drehwinkel des äußeren und des inneren Zylinders erfolgt durch Messung und Registrie-

[3]) Hersteller: VEB Geräte- und Reglerwerke Teltow.

rung der Wechselstromwiderstände der beiden Drehkondensatoren C 1 und C 2 (Abb. 5). Als Stromquelle dient ein NF-Generator von 25 kHz. Die erhaltenen Meßströme bewirken nach Gleichrichtung mittels zweier Germaniumdioden den zu registrierenden Ausschlag des Koordinatenschreibers. Die zusätzliche Stromquelle mit Hilfe zweier Batterien und die Widerstände R 5 und R 6 werden zur Herstellung von Gegenströmen benutzt, welche die Aufgabe haben, den Meßbereich des Koordinatenschreibers festzulegen. Die Widerstände R 3 und R 4 stellen Begrenzungswiderstände dar.

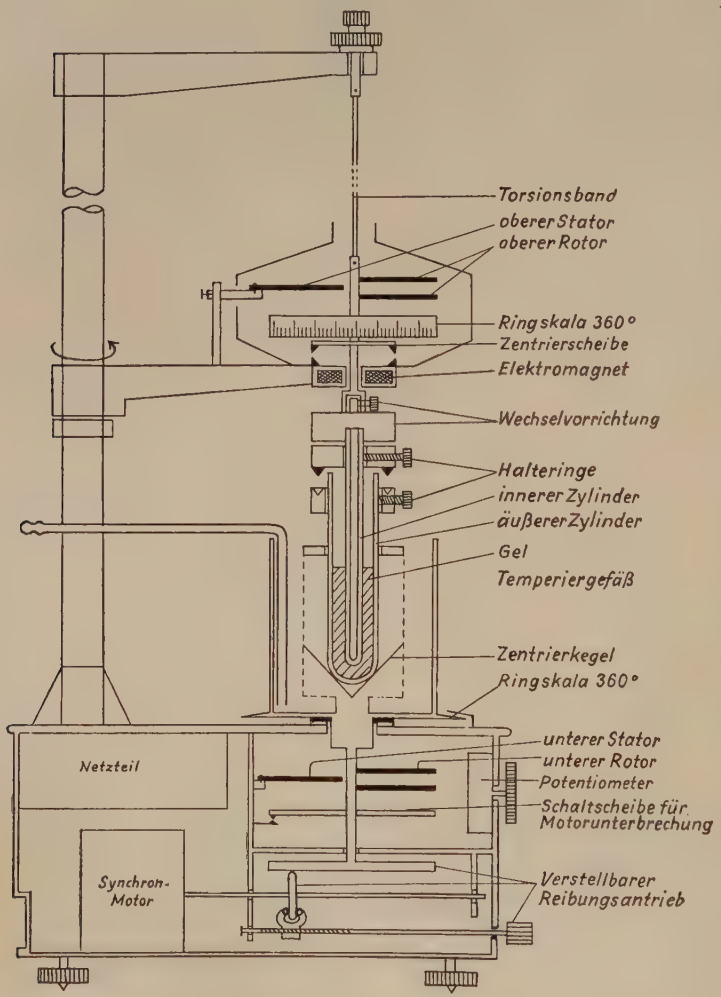


Abb. 4. Scherkraftmesser (SKM) zur Untersuchung des Verhaltens von Seifengelen bei der Scherung. Die Drehungen des inneren und äußeren Zylinders des Meßgefäßes bewirken Kapazitätsänderungen des oberen und unteren Luftkondensators, die mittels eines Koordinatenschreibers registriert werden

2.32 Seifengele

Bei der Messung von Seifengelen ergab sich zunächst eine Schwierigkeit. Während sich Bentonitgele durch einfaches Schütteln verflüssigen lassen, kommt man mit Seifengelen auf diesem Wege nicht ohne weiteres zum Ziel. Es mußte also eine andere Methode zur Verflüssigung gefunden werden.

Einige Versuche zeigten, daß beim Durchlaufen bzw. Durchpressen oder Durchsaugen der Gele durch eine Kapillare Verflüssigung eintritt. Hierzu wurde am Rundboden eines größeren Reagenzglases (Innendurchmesser 26 mm) ein rundes Loch (Durchmesser 0,5 mm) angebracht, durch das die Seifengele mittels eines Gummi-Handgebläses direkt in die Meßgefäße des Scherkraftmessers hineingepreßt werden; dann werden sofort die inneren Zylinder eingesetzt, und nach einer Wartezeit von 2 min wird gemessen.

Eine zweite Methode besteht darin, das Gel ähnlich wie die Schmierfette bei Walkpenetrationsmessungen zu kneten. Zu diesem Zweck wird eine Lochscheibe (6 Löcher, 4 mm Lochdurchmesser) vor der Messung zehnmal im Gel hin und her bewegt. Diese Methode wurde der ersteren vorgezogen, da bei der ersteren immer Gelreste an der Wandung des Reagenzglases zurückbleiben, wodurch die Messungen fehlerhaft werden.

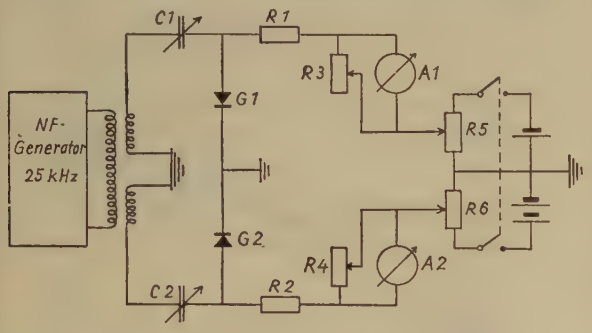
Ob man überhaupt von „Verflüssigung" sprechen kann bzw. bis zu welchem Grad diese nach den beiden Methoden erfolgt, und welche Rolle dabei das Problem der „zerrissenen Gallerten" spielt, auf diese Fragen soll hier nicht näher eingegangen werden. Bei den folgenden Messungen waren sie insofern weniger von Belang, als es in erster Linie darauf ankam, die Gele vor der Messung immer gleichmäßig zu behandeln, um einen konstanten Ausgangszustand herzustellen. Die Reproduzierbarkeit der Registrierkurven zeigt, daß dies der Fall war.

Zunächst wurden NaSt/HSt/Dekalin-Standard-Gele hergestellt und verschieden lange Zeiten bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Abb. 6 zeigt die nach verschiedenen Wartezeiten erhaltenen Kurven.

Der größte Drehwinkel wird auch nach noch längeren Wartezeiten nicht wesentlich größer.

Seifengele aus 0,6% NaSt und 0,2% HSt zeigen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel unterschiedliche Kurven (Abb. 7). Xylol zeigt die geringste und *n*-Dodekan die stärkste Gel-Bildungstendenz, d. h. das letztere Gel zeigt die größte Festigkeit. Prinzipiell ist der Verlauf der Kurven ähnlich.

Die Zunahme der Gelfestigkeit bei steigendem HSt-Zusatz zeigt Abb. 8.
Werden verschiedene *n*-Carbonsäuren in gleichen molaren Konzentrationen zugesetzt, so ergibt sich mit Myristinsäure die stärkste verfestigende Wirkung (Abb. 9). Bleibt die HSt-Menge konstant und wird NaSt in steigender Menge zugesetzt, so ergeben sich die Kurven



C1 Luftkondensator (α_a) R1 200 kΩ R5 25 kΩ
C2 " " (α_i) R2 " R6 "
G1 Ge-Gleichrichter R3 10 kΩ A1 Galvan., Abszisse
G2 " " R4 " A2 " , Ordinate

Abb. 5. Schaltbild des Scherkraftmessers

in Abb. 10. Des weiteren wurde eine Konzentrationsreihe mit steigenden Mengen NaSt/HSt-Mischung (5:1) in Dekalin untersucht. Abb. 11 zeigt die resultierenden Registrierkurven.

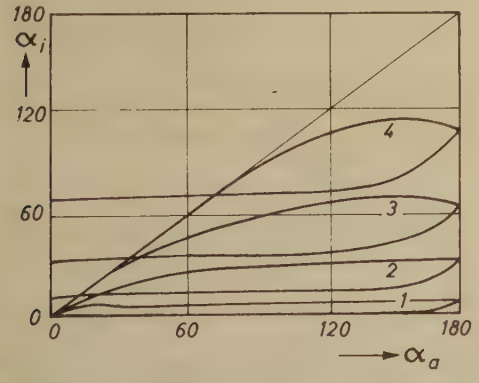


Abb. 6. Alterung von Natriumstearat/Dekalin-Gelen (Zusatz: Stearinsäure). SKM-Registrierkurven nach 10 (Kurve 1), 20 (Kurve 2), 30 (Kurve 3) und 180 min (Kurve 4) nach Herstellung der Gele

Wie die folgende Meßreihe zeigt, tritt bei der mechanischen Beanspruchung durch den Meßvorgang eine Verringerung der Festigkeit ein. Ein Gel aus NaSt/HSt/Dekalin wurde laufend hintereinander gemessen und registriert (Abb. 12).

Die Kurven liegen um so flacher, je länger die Beanspruchung dauert. Trotzdem tritt immer wieder eine Verfestigung ein, wie die Maxima in allen Kurven beweisen. Diese Wiederverfestigung wird noch deutlicher bei längeren Wartezeiten (Abb. 13).

2.33 Meßergebnisse

Wie die Erprobungsmessungen mit anderen thixotropen Gelen (Bentonit- und Gelatine-Gele) und *Newton*schen Flüssigkeiten zeigten, ergeben sich zwei Kurventypen. Kurve 1 in Abb. 14 wurde erhalten mit einem Hypoid-Schmieröl, Kurve 2 mit einem Bentonitgel. Im ersten Fall ergibt sich ein horizontaler Ast, der ein Gleichgewicht zwischen der Torsionsspannung des Bandes und der Zähigkeit des Öles anzeigt, im zweiten Fall tritt anstelle des horizontalen Astes eine Kurve mit einem Maximum, das der Festigkeit des Gelgerüsts entspricht. Während in *Newton*schen Flüssigkeiten der innere Zylinder nach Beendigung der Drehung des äußeren Zylinders sich auf Null zurückdreht, bleibt er in thixotropen Gelen bei einem bestimmten Drehungswinkel stehen, was die Verfestigung von Gelstrukturen anzeigt. Bei Entspannung des Torsionsbandes werden diese Drehungswerte infolge der Gelelastizität noch etwas größer.

Zu Vergleichszwecken eigneten sich die maximalen Drehwinkel des inneren Zylin-

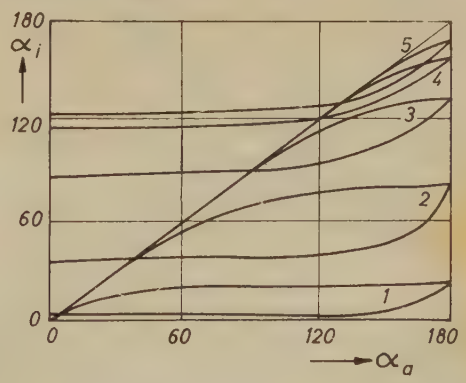


Abb. 7. Natriumstearat-Gele mit verschiedenen Lösungsmitteln (0,6% Natriumstearat, Zusatz 0,2% Stearinsäure). SKM-Registrierkurven bei Verwendung von 1. Xylol, 2. Dekalin, 3. n-Nonan, 4. Tetralin und 5. n-Dodecan

ders, sowie die Endwinkel nach Rückdrehung des inneren Zylinders.

Bei Auftragung der maximalen Drehwinkel und der Endwinkel in Abhängigkeit vom Stearinsäure-Zusatz ergeben sich die Kurven 1 und 2 in Abb. 15, wobei das Gel mit 0,004 m Stearinsäure auf 0,02 m Natriumstearat die größten Drehwinkel zeigt.

Werden *n*-Carbonsäuren mit steigender Kettenlänge zugesetzt, so folgt aus dem Diagramm Abb. 16, daß die

Carbonsäuren mit 12 und 14 C-Atomen (Laurin- und Myristinsäure) die höchsten Werte ergeben.

Bei der Untersuchung der Natriumsalze homologer *n*-Carbonsäuren und den entsprechenden Säuren als Zusätze zeigt es sich (Abb. 17), daß erst ab C 9 (Natriumpelargonat + Pelargonsäure) Gelierung in Dekalin eintritt. Bei C 18 (Natriumstearat + Stearinsäure) sind die stärksten Geliereffekte zu messen, bei noch längerer Kette (C 22, Natriumbehenat + Behensäure) geht die Gelierungstendenz wieder zurück.

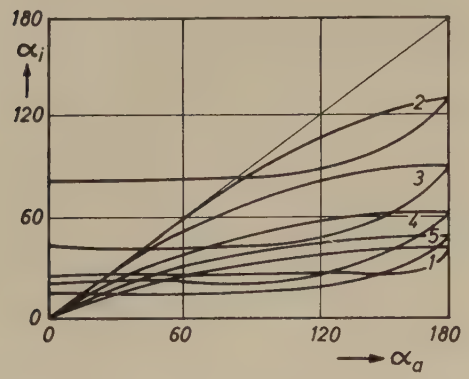


Abb. 8. Natriumstearat/Dekalin-Gele in Abhängigkeit von der Menge des Stearinsäure-Zusatzes. SKM-Registrierkurven bei 1. 0,002; 2. 0,004; 3. 0,006; 4. 0,008 und 5. 0,01 m Stearinsäure-Zusatz. Größte Gelfestigkeit ergibt das Gel mit 0,004 m Stearinsäure (Kurve 2)

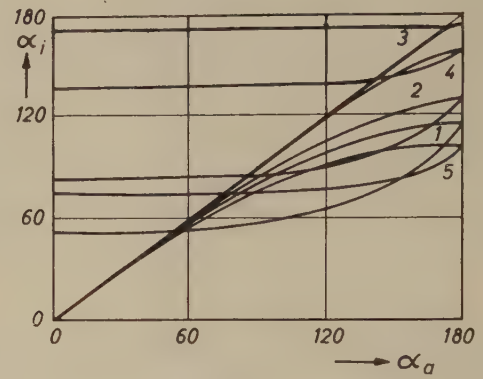


Abb. 9. Natriumstearat/Dekalin-Gele in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Zusatz-n-Carbonsäure. SKM-Registrierkurven bei 1. Behensäure, 2. Stearinsäure, 3. Myristinsäure, 4. Capronsäure und 5. Essigsäure als Zusatz. Größte Gelfestigkeit ergibt das Gel mit Myristinsäure

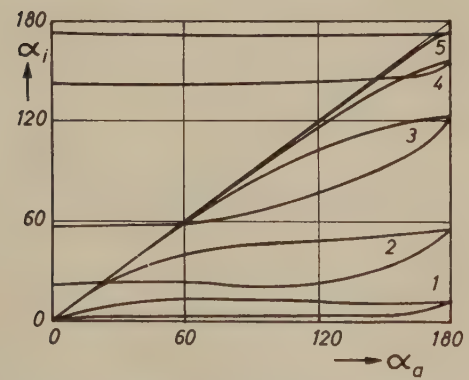


Abb. 10. Natriumstearat/Dekalin-Gele (Zusatz 0,08% Stearinsäure) in Abhängigkeit von der Natriumstearat-Konzentration. SKM-Registrierkurven bei 1. 0,16%, 2. 0,32%, 3. 0,48%, 4. 0,64% und 5. 0,8% Natriumstearat

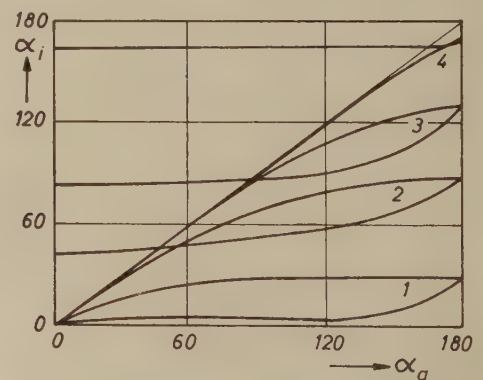


Abb. 11. Natriumstearat-Dekalin-Gele (Zusatz: Stearinsäure) in Abhängigkeit von der Konzentration an Natriumstearat/Stearinsäure-Mischung (5:1). SKM-Registrierkurven bei 1. 0,01%, 2. 0,015%, 3. 0,02% und 4. 0,025% Natriumstearat (der Mischung)

Schließlich wurden vier verschiedene Salze mit sechs verschiedenen *n*-Carbonsäuren als Zusätze untersucht. Wie Abb. 18 zeigt, ergeben sich in folgenden Kombinationen die festesten Gele: Natriumcaprinat + Capronsäure, Natriummyristat + Stearinsäure, Natriumstearat + Myristinsäure, Natriumbehenat + Essigsäure oder Capronsäure. Diese Ergebnis deckt sich mit dem Befund von *Kölbel* (7), der mit Gemischen aus lang- und kurzkettigen Fettsäuren gute Schmierfette erhalten hat.

Folgender Versuch sollte Auskunft geben über das Verhalten des Gels bei der Scherung. Vor dem Versuch wurde an einer Stelle zwischen dem inneren und äußeren Zylinder mittels eines Farbstoffs eine radiale Strichmarkierung angebracht. Während der Scherung änderte sich der Strich in der in Abb. 19 dargestellten Weise. Es erfolgt also keine Verflüssigung des gesamten Gels, sondern nur einer begrenzten Schicht.

Wie der Versuch zeigt, spielt sich der Vorgang ausschließlich innerhalb des Gelzustandes ab, d. h., das Gel bleibt größtenteils in seiner Struktur erhalten. *Höppler* (8) schlägt für dieses Verhalten den Ausdruck ‚Gelthixotropie' vor. Im Gegensatz dazu bezeichnet er die Viskositätsänderungen, die z. B. beim ölartigen System Kalziumstearat/Öl beim Scheren zu messen sind, als ‚Solthixotropie'.

2.4 Mikroskopische Untersuchungen

Eine andere Möglichkeit zur Differenzierung der verschiedenen Gele besteht in der mikroskopischen Untersuchung der Struktur der Feststoffkomponenten. Im Gegensatz zu den sphärolithisch angeordneten Seifenfibrillen in NaSt/Wasser- oder NaSt/Alkohol-Gelen, wurden in den NaSt/Kohlenwasserstoff-Gelen schwammartig angeordnete Seifenlamellen gefunden[4]).

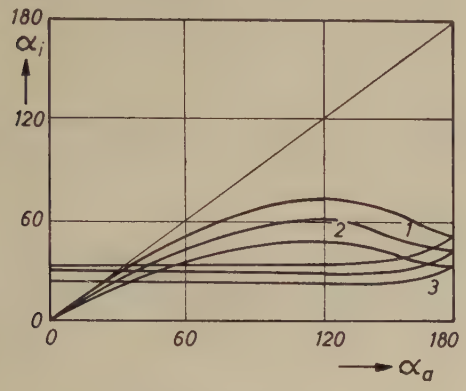


Abb. 12. Teilweise Strukturzerstörung der Natriumstearat/Dekalin-Gele (Zusatz: Stearinsäure) bei mechanischer Beanspruchung im SKM. Das Gel wird mehrmals hintereinander gemessen. Kurve 1 bei 1., 2 bei 3. und 3 bei 6. Messung

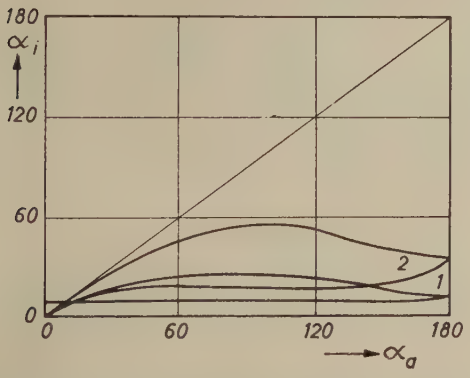


Abb. 13. Teilweise Rückbildung der durch mechanische Beanspruchung (starkes Rühren) zerstörten Struktur eines Natriumstearat/Dekalin-Gels (Zusatz: Stearinsäure) im Ruhezustand. SKM-Registrierkurven zeigen das Gel nach 1 (Kurve 1) und nach 100 (Kurve 2) Stunden Wartezeit

3. Theoretische Betrachtung

Als Ursache für die unterschiedliche Wirkung der Zusatzstoffe werden bestimmte morphologische Veränderungen der Seife in Betracht gezogen. Es läßt sich differentialthermoanalytisch eine Beeinflußbarkeit der mesomorphen Phasenumwandlungen des Natriumstearats durch Zusätze nachweisen, wodurch es zur Ausbildung unterschiedlicher Modifikationen kommt[5]).

So wie das Natriumstearat mit Wasser eine Reihe von Modifikationen bilden kann, so sind auch mit anderen Stoffen wie z. B. Säuren und Amiden derartige Modifikationen mit unterschiedlichen Kristallformen möglich. Es sei hier auf die von *Thiessen* (9), *Vold* (10) und *Anderen* (11) dargestellten und röntgenologisch vermessenen unterschiedlichen Formen des Natriumstearats hingewiesen. So kommt es bei einem bestimmten Zusatz und bei bestimmter Konzentration des Zusatzes zur Ausbildung anisometrischer Teilchen, die gerade so beschaffen sind, daß sie ein zusammenhängendes Gerüst bilden können.

Inwieweit es in unpolaren Lösungsmitteln bei Säurezusatz (z. B. Stearinsäure) zur Bildung sog. saurer Seifen kommt, wie sie *Ekwall* (12) aus wäßriger Lösung erhielt, wurde nicht untersucht. Hierzu müßten noch weitere Untersuchungsmethoden, z. B. röntgenologische Methoden, herangezogen werden.

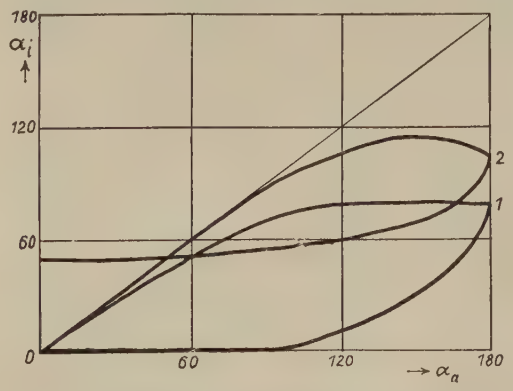


Abb. 14. Typische SKM-Registrierkurven für *Newton*sche Flüssigkeiten und thixotrope Gele. Kurve 2 (Bentonitgel) zeigt im Gegensatz zu Kurve 1 (Hypoid-Schmieröl) die Verfestigung des Systems nach der Scherung an (innerer Zylinder dreht nur bis bestimmten α_i-Wert zurück)

Man kann sich bei Anwesenheit von Zusatzstoffen eine Beeinflussung des Kristallisationsprozesses vorstellen. Durch bevorzugte Belegung bestimmter Kristallflächen

[4]) Über diese Untersuchungen in Zusammenhang mit der Textur von Schmierfetten wurde am 16. 6. 1959 in Dresden anl. des Symposiums „Schmierstoffe und Schmierung" berichtet. (Veröff. demnächst in den Freiberger Forschungsheften.)

[5]) Über die Einzelheiten der Diff.-Thermo-Analyse-Untersuchungen und deren Ergebnisse wurde am 7. 5. 1959 in Darmstadt anl. der 58. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie berichtet.

während des Wachsens der Kristalle kann es zu einer Wachstumshemmung in diesen Richtungen kommen. Die entstehenden Kristalle besitzen dann bei bestimmten Zusätzen eine zur Gerüstbildung günstige Form.

Ein bekanntes Beispiel mit einer ähnlichen Beeinflussung der Kristallisation durch Zusätze stellt eine wäßrige Kochsalzlösung dar, aus welcher das NaCl in regulären Würfeln kristallisiert. Bei Anwesenheit von Harnstoff kristallisiert das NaCl jedoch in regulären Oktaedern, wobei der Harnstoff nicht in das Gitter eingebaut wird.

Eine endgültige Erklärung der Wirkungsweise von Zusätzen während der Kristallisation ist auf Grund der erhaltenen Ergebnisse

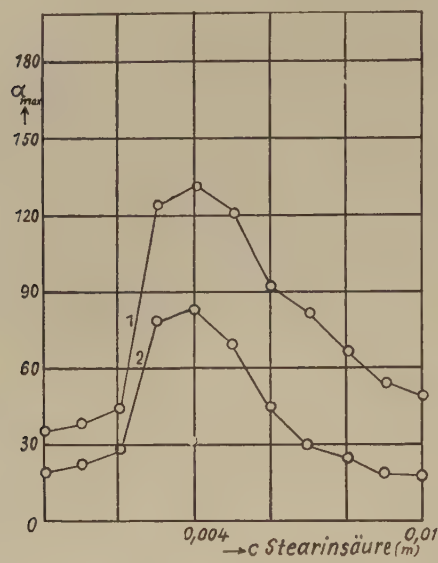


Abb. 15. Maximale Drehwinkel (Kurve 1) und Rückdreh-Endwerte (Kurve 2) der SKM-Registrierkurven von Natriumstearat/Dekalin-Gelen mit steigendem Stearinsäurezusatz. Größte Gelfestigkeit ergibt das Gel mit 0,004 m Stearinsäure (vgl. Abb. 8)

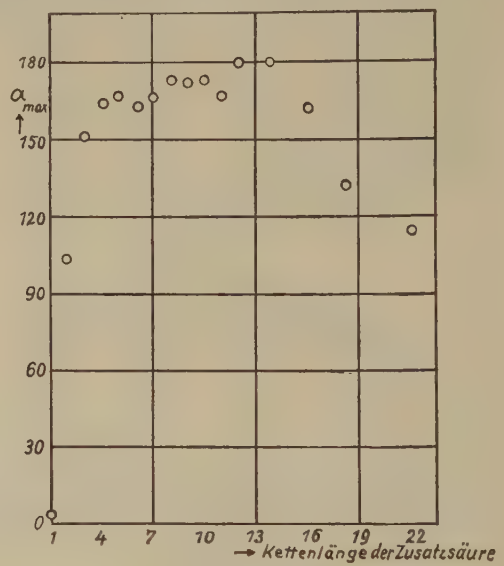


Abb. 16. Maximale Drehwinkel der SKM-Registrierkurven von Natriumstearat/Dekalin-Gelen mit Zusätzen von n-Carbonsäuren unterschiedlicher Kettenlänge. Größte Gelfestigkeit ergeben die Gele mit Laurin- und Myristinsäure-Zusätzen

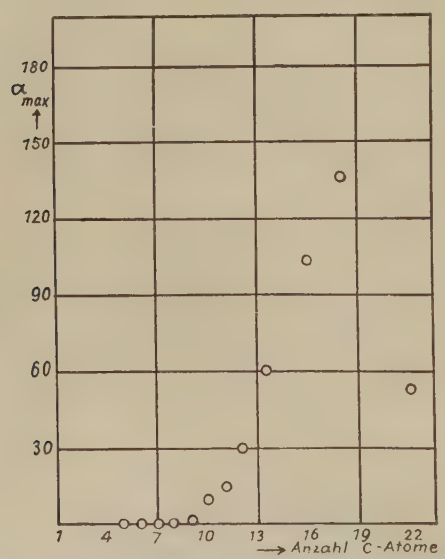


Abb. 17. Maximale Drehwinkel der SKM-Registrierkurven von Gelen aus den Natriumsalzen von n-Carbonsäuren und Dekalin mit den entsprechenden n-Carbonsäure-Zusätzen. Gelbildung tritt ab Natriumpelargonat/Pelargonsäure ein. Größte Gelfestigkeit zeigt das Natriummyristat/Myristinsäure-Gel

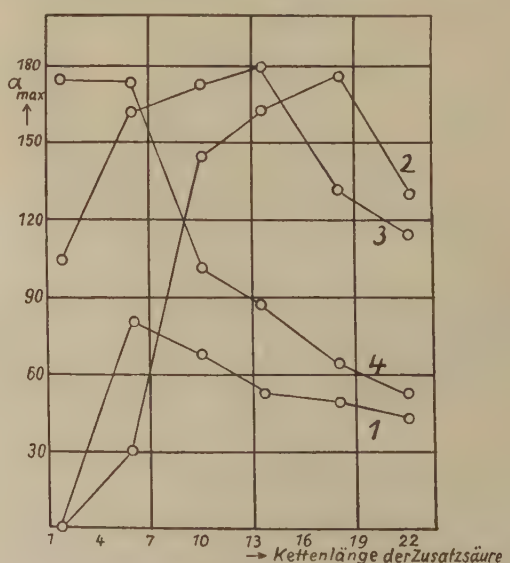


Abb. 18. Maximale Drehwinkel der SKM-Registrierkurven von Natriumcaprinat, -myristat, -stearat und -behenat/Dekalin-Gelen mit Caprin-, Myristin-, Stearin- und Behensäure als Zusatz. Größte Gelfestigkeit zeigen Natriummyristat/Stearinsäure- und Natriumstearat/Myristinsäure-Gele

noch nicht möglich. Es ist hierzu die Heranziehung weiterer Untersuchungsmethoden, wie Elektronenbeugungs- und Röntgenstrukturuntersuchungen, ultrarot- und ultraviolettspektroskopische Untersuchungen sowie Ultraschall- und Diff.-Thermo-Analysen-Untersuchungen, notwendig.

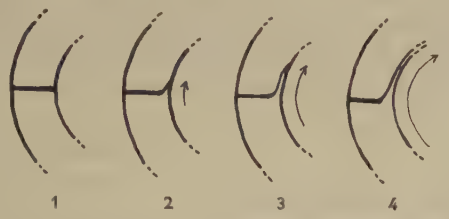


Abb. 19. Veränderung einer radialen Strichmarkierung auf der Oberfläche eines Seifengels zwischen zwei koaxialen Zylindern bei der Scherung durch Drehung des inneren Zylinders

Herrn Prof. Dr. *H. Dunken* möchte ich für die Themenstellung und die Möglichkeit zur Durchführung dieser Untersuchungen, sowie für deren tatkräftige Förderung herzlich danken.

Zusammenfassung

Durch Erhitzen hergestellte Lösungen *n*-carbonsaurer Natriumsalze (Komponente 1) in Kohlenwasserstoffen (Komponente 2) zeigen in vielen Fällen beim Abkühlen Gelier-effekte; sie erstarren zu mehr oder weniger festen, klar durchsichtigen oder trüben Gelen. Diese Verfestigung tritt aber nur dann ein, wenn 1. ein geeigneter Zusatzstoff (Komponente 3) in geringer Konzentration anwesend ist und 2. die Lösung auf eine bestimmte kritische Temperatur gebracht wird. Es wird das Verhalten von 50 Lösungsmitteln als 2. Komponenten und die Wirksamkeit von 250 verschiedenen Stoffen als 3. Komponenten untersucht. Ein Scherkraftmesser dient zur Kennzeichnung der erhaltenen Gele.

Schrifttum

1) *McBain, M. E. L.*, Solubilization and related phenomena (New York 1955).
2) *Philippoff, W.*, Naturwiss. **27**, 593 (1939).
3) *Bose, A. N.* und *K. N. Mehrotna*, Z. physik. Chem. **206**, 339 (1957).
4) *Dervichian, D. G.*, Kolloid-Z. **169**, 107 (1960).
5) *Thiessen, P. A.*, Kolloid-Z. **46**, 350 (1928). – *Krafft, F.*, Chem. Ber. **32**, 1596 (1899).
6) *Thiessen, P. A., I. v. Klenck* und *J. Stauff*, Z. physik. Chem. **174**, 335 (1935) und **176**, 392 (1936).
6a) *Vold, R. D.*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 392 und 2915 (1941).
7) *Kölbel, H.* und *D. Ullmann*, Erdöl u. Kohle **3**, 16 (1950).
8) *Höppler, F.*, Fette u. Seifen **49**, 700 (1942).
9) *Thiessen, P. A.* und *E. Ehrlich*, Z. physik. Chem. **19B**, 299 (1932).
10) *Vold, R. D., I. D. Grandine* und *H. Schott*, J. physic. Chem. **56**, 128 (1952).
11) *McBain, I. W., O. E. A. Bolduan* und *S. Ross*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1873 (1943). – *McBain, I. W., A. de Bretteville* und *S. Ross*, J. chem. Physics **11**, 179 (1943). – *Buerger, M. I., L. B. Smith* und *F. V. Ryer*, J. Am. Oil Chem. Assoc. **24**, 193 (1947). – *Ferguson, R. H., F. B. Rosevear* und *H. Nordsieck*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 141 (1947).
12) *Ekwall, P.*, Kolloid-Z. **80**, 77 (1937).

Diskussion

H. L. Booij (Leiden): Vor ungefähr 10 Jahren haben wir den Einfluß sehr verschiedener Stoffe auf die Quellung von Oleatkoazervaten untersucht. Auch hier haben wir beobachtet, daß in der Reihe der Kohlenwasserstoffe die längeren eine umgekehrte (quellende) Wirkung haben wie die kürzeren. Der Wendepunkt befindet sich bei Heptan. Einführung einer hydrophilen Gruppe (Doppelbindung, Halogenatom usw.) hat einen starken Einfluß. Insbesondere war auch die Reihe der Alkylderivate des Benzols interessant. Wir haben die Vorgänge gedeutet als eine Folge der ungleichen Verteilung des zugefügten Stoffes in der Seifenmizelle, entweder ins Innere der Mizelle (Quellung) oder parallel zu den Seifenmolekülen (Schrumpfung). Können Ihre Versuche ebenfalls auf diese Weise gedeutet werden?

O. Henning (Jena): Eine direkte Übertragung der von Ihnen gefundenen Ergebnisse und Deutungsmöglichkeiten auf die von uns durchgeführten Versuche ist schwierig, da Sie wäßrige Systeme und wir absolut wasserfreie Systeme verwenden. Es sind daher qualitative und quantitative Unterschiede zu erwarten, prinzipiell können die Verhältnisse jedoch analog sein. Eine ungleiche Verteilung der löslichen polaren Zusatzkomponenten der Gele ist bei uns ebenfalls anzunehmen, was bei der Kristallisation der Seife bei der Abkühlung der Lösung sicher eine Rolle spielt.

H. Erbring (Köln): Die von Ihnen erhaltenen Gele zeigen optisch ein sehr unterschiedliches Verhalten (klare Gele, stark getrübte Gele). Sind diese verschiedenartigen Gelzustände näher untersucht? Und eine weitere Frage: Kehren sich die Verhältnisse bei Metallseifen, etwa Al-Seifen, um?

O. Henning (Jena): Ein Vergleich der Brechzahlen zeigt, daß die Flüssigkeitskomponenten mit höheren Brechzahlen klarere Gele mit Natriumstearat bilden: Klare Gele z. B. mit Pyridin $n = 1{,}51$; Benzol $n = 1{,}50$; Xylol $n = 1{,}49$; trübe Gele z. B. mit Cyclohexan $n = 1{,}42$; n-Decan $n = 1{,}41$; n-Hexan $n = 1{,}37$. Die Trübung der Gele ist also eine Funktion der Brechungsindices der Seife und Flüssigkeitskomponenten und nach unserer Meinung nicht der Ausdruck verschiedenartiger Gelzustände. Eine Ausnahme stellt Tetralin ($n = 1{,}48$) dar, welches ein trübes Gel liefert.

Neben Natriumstearat wurden von uns auch eine Reihe von Metallseifen, hergestellt nach der Methode von *E. Whitmore* und *M. Lauro*, Ind. Engng. Chem. **22**, 646 (1930), auf ihre Gelierbarkeit mit organischen Lösungsmitteln untersucht. Es wurde tatsächlich beim Tl-, Sn- und Co-Stearat eine Umkehr der Verhältnisse beobachtet; ohne Zusatz: Gel-Bildung, mit Stearinsäure-Zusatz: keine Gel-Bildung mit Dekalin.

Reines Al-Tristearat, hergestellt nach *R. C. Mehrotra* und *K. C. Pande*, J. Inorg. and Nuclear Chem. **2**, 60 (1956), löst sich nach Angaben von *G. Rudakoff*, Dissertation (Jena 1959), klar in Tetralin auf. Diese Lösung bildet bereits mit geringsten Spuren Luftfeuchtigkeit feste Gele.

J. L. v. Eichborn (Bonn): Die früheren Versuche von *Dunken* (z. T. auch modellmäßig) über rein sterische Volumenaufweitungs- oder Volumschrumpfungseffekte beim Mischen von Flüssigkeiten mit Molekülen stark unterschiedlicher Gestalt (s. *K. L. Wolf*) legen die

Frage nahe, ob auch bei den zur Gelierung führenden Mischungen von Flüssigkeiten bzw. flüssigen Lösungen solche „eher sterisch als energetisch zu verstehenden" Abweichungen von der linearen Mischungsregel „idealer Mischungen" hinsichtlich des mittleren Molvolumens oder auch des spezif. Volumens zu beobachten sind?

Es können sich interessante Parallelen zu den beobachteten sonstigen Gesetzmäßigkeiten ergeben, die auch Schlüsse auf die Struktur der gelierenden Mischungen erlauben.

O. Henning (Jena): Bekannt und gemessen sind die mit den bei steigender Temperatur bei bestimmten charakteristischen Punkten erfolgenden mesomorphen Phasenumwandlungen einhergehenden sprunghaften Dichte- und spezifischen Volumenänderungen der Seifen. Veränderungen dieser Werte bei der Anwesenheit von Flüssigkeiten und während der Gel-Bildung und damit etwaige Abweichungen von der Mischungsregel sind durchaus möglich, dürften aber in Anbetracht der sehr geringen Seifenkonzentrationen der (0,5%) Gele sehr schwer zu messen sein.

Es ist weiter anzunehmen, daß die bei 132° gelierenden kolloiden Natriumstearat/Stearinsäure-Lösungen in Kohlenwasserstoffen noch größere Seifenaggregate enthalten, denn selbst bei 207° sind nach *G. Rudakoff*, Z. Elektrochem. **63**, 1007 (1959), die Lithiumseifen in Tetralin noch zu Viereraggregaten formiert.

Aus dem Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel

Über Feldausnützung bei Elektrodialyse

Von Heinrich Thiele und Jost Lange

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 16. November 1959)

Bei einfacher Dialyse diffundieren Ionen spontan aus einem Sol heraus. Trotz langer Dauer läßt sich ein Kolloid so nur unvollkommen vom Elektrolyt befreien, weil sich ein Gleichgewicht einstellt. Ein Gleichspannungsfeld beschleunigt das Abwandern der monomeren Ionen um das 20fache und erlaubt weitgehende Elektrolytbefreiung. Nach Vorversuchen von *Morse* und *Pierce* (1) haben *Brintzinger* (2), *Manegold* (3) und *Pauli* (4) mit verbessertem Gerät das Anwendungsgebiet erweitert (5, 6, 7).

Die meisten Geräte haben drei Kammern: Anodenkammer, Kathodenkammer und Mittelkammer. Diese drei Kammern lassen sich auf zwei Arten anordnen, einmal *in*einander und dann *neben*einander. Nebeneinanderliegende Kammern sind einfach, klar und übersichtlich (8, 9, 10) – sie wurden für diese Versuche verwendet.

Als Elektroden wurden Graphit, Rhodium und Tantal untersucht, von denen die beste Kombination Rhodium als Anode und Graphit als Kathode war.

Die effektive Spannung an der Mittelkammer wurde durch geeignete Lösungen erhöht und damit der Nutzeffekt heraufgesetzt. Die gewonnenen Erfahrungen wurden insbesondere am Polyvinylalkohol geprüft und dabei periodische Stromschwankungen beobachtet, aufgeklärt und theoretisch gedeutet.

Der verwendete *E*-Dialysator nach *H. Thiele* besteht aus drei gleichen Ringen, zwei Membranen und zwei Elektroden. Das Ganze wird zwischen zwei Endplatten mit Füßen durch vier Schrauben zusammengehalten, Abb. 1.

Die drei Ringe aus Glas oder Plexiglas haben zwei gegenüberliegende Öffnungen. Legt man zwei Membranen zwischen die Ringe und schließt die Außenkammern mit

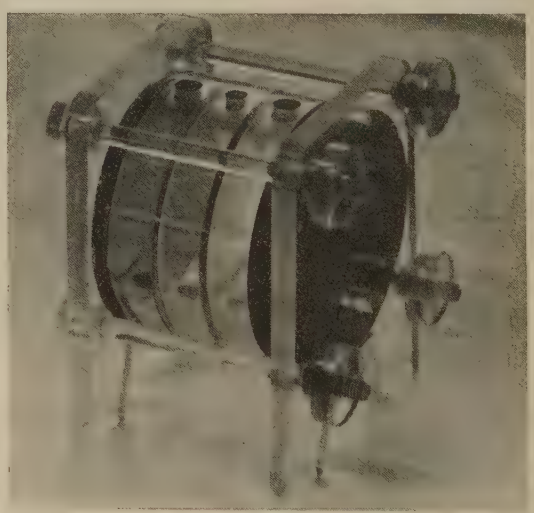


Abb. 1. E-Dialysator ED 100

den Elektroden ab, erhält man das fertige Gerät[1]). Jede Kammer faßt je nach Größe des Gerätes 14 ml, 100 ml, 500 ml oder mehr, hier wurde ein solches für 100 ml untersucht.

Elektroden

Die Elektroden sind 10 mm dicke kreisrunde Scheiben von 100 mm Durchmesser.

[1]) Membranfiltergesellschaft Göttingen.

Zunächst haben wir für beide reinen Graphit mit weniger als 0,001% Asche verwendet, der mit Polystyrol porengedichtet war[2]). Eine Anode aus Graphit ist aber über längere Zeit nicht haltbar, sie löst sich allmählich auf, die Anodenkammer wird dunkelbraun. Die anodische Quellung von Graphit und die Bildung von Huminsäuren ist bekannt, sie führt zu mechanischer und chemischer Zerstörung einer Graphitanode (12, 13, 14). Platinmetalle und Tantal sollten sich besser eignen.

Kompakte Platinmetalle scheiden wegen der Kostenfrage aus. Neuerdings dampft man im Hochvakuum auf Glas oder Kunststoff dünne Schichten von Edelmetall (15). Nach einiger Vorarbeit gelang das Rhodinieren von Glas und Plexiglas. Der durchscheinende, dünne, hochglänzende Belag von Rhodium haftet gut, leitet gut und ist dauerhaft als Anode[3]).

Für diese drei Elektrodenstoffe gab es neun Kombinationen, von denen die beste die sein mußte, welche bei der E-Dialyse in kürzester Zeit zu einem Stromminimum führt.

Die Versuche wurden so durchgeführt: Gerät mit 100 ml, Zellophanmembranen Glashaut EWZ 334853, Anodenkammer 0,001 n HCl, Kathodenkammer 0,001 n NaOH, Mittelkammer bidestilliertes Wasser, Transformator und Se-Gleichrichter für 600 Volt, Ampere- und Voltmeter. Die Membranen wurden zuvor gewässert und gequollen, danach glatt eingelegt. Volt- und Amperemeter wurden nach je 5 min abgelesen (Abb. 2). Beim Füllen der Außenkammern bestand die Gefahr, daß Cl- und Na-Ionen in die Mittelkammer diffundierten. Jede Rückdiffusion kann man vermeiden, wenn man bei angelegter Spannung füllt. So wird man sonst immer vorgehen. Für unsere Messungen hätte dies Fehler gebracht. Ein Diffusionsversuch ohne anliegende Spannung ergab folgendes Bild: Nach 5 min freier Diffusion sank der Widerstand der Mittelkammer von 16000 Ohm auf 6700 Ohm. Das Füllen der Solkammer dauerte aber nur 25 sec entsprechend einem Abfall von 100 Ohm, das sind 6,2%. Die Rückdiffusion der monomeren Ionen aus den Seitenkammern geht ohne Spannung nicht so rasch, daß es die Messungen erheblich stören könnte.

[2]) Ringsdorff-Werke Mehlem/Rhein. Type 70 Ekh-K 50.

[3]) Wir verdanken der Firma Degussa, Frankfurt und der Firma Heraeus, Hanau diese Elektroden.

Rhodium als *Kathode* auf Glas war unbrauchbar, denn der Metallbelag löste sich unter Spannung im Wasser in Sekunden ab. Chemische Vorgänge sind unwahrscheinlich. Mechanisches Ablösen ist ebenfalls nicht anzunehmen, denn eine *Anode* hält trotz starker Sauerstoffentwicklung lange Zeit aus. Vielleicht bildet sich an der Kathode ein hydrophober Rh-Wasserstoff, der nicht mehr haftet. An der Anode würde sich eine Aquosäure bilden analog $H_2Pt(OH)_6$, welche hydrophil ist und anhaftet.

Die Anordnung Graphit als Anode und Tantal als Kathode ist ungünstig. Dagegen ist bei Tantal als Anode und Graphit als Kathode schon nach 30 min das Maximum

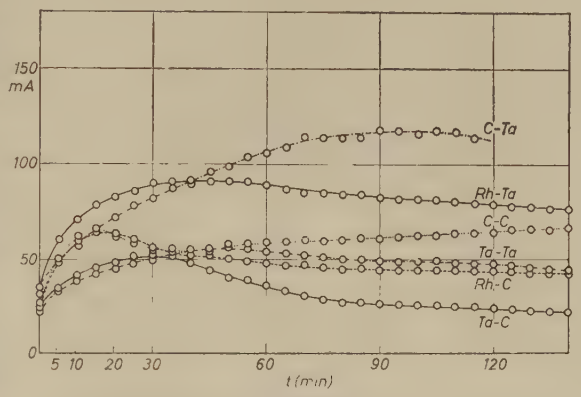


Abb. 2. Elektroden bei der E-Dialyse, die erste ist stets Anode

von 52 mA erreicht – dem folgt stetiges Abfallen. Tantal gegen Tantal wäre am besten, wenn nicht eine Ta-Anode an der sperrenden Oxydschicht einen Spannungsabfall von über 100 Volt hätte. Bereits 60 Mikron dicke Oxydschichten sperren mehrere hundert Volt (14). Rhodium als Anode ist vorzuziehen, die Kombination Rh-Graphit and Rhodium-Tantal sind günstig.

Nach *Kratz* (16) hängt die Endleitfähigkeit vom Material der Elektroden ab. Mit Platin als Anode und Messing als Kathode wurden von *Kratz* 100 mA nicht unterschritten. Rh-Ta ist also günstig, zumal die Kurve steil abfällt. Rh-Graphit ist am besten, bereits nach 90 min ist eine etwa konstante Stromstärke von nur 44 mA erreicht. Nach 5 Stunden sank sie auf 31 mA ab. Graphit als Kathode ist gut brauchbar, die Überspannung von Wasserstoff (17) beträgt bei 2 mA/cm² nur 0,37 Volt und kann vernachlässigt werden. Kathodische Reduktion zu Kohlenwasserstoffen gelingt nicht ohne weiteres. Quellung und mechanische Zerstörung an der Kathode traten nicht auf.

Außenkammern

Die Außenkammern sollen die Ionen und Monomeren aufnehmen. Man füllt sie meist mit destilliertem oder bidestilliertem Wasser (18, 19, 20), dessen Ionengehalt klein ist, daher wird es viele Ionen aufnehmen können. Aber zu Anfang leitet es den Strom nicht oder nur wenig. Daher fällt die anliegende Spannung schon in den Außenkammern stark ab. An der Mittelkammer liegt ein kleines Feld. Der Beginn ist also nur eine

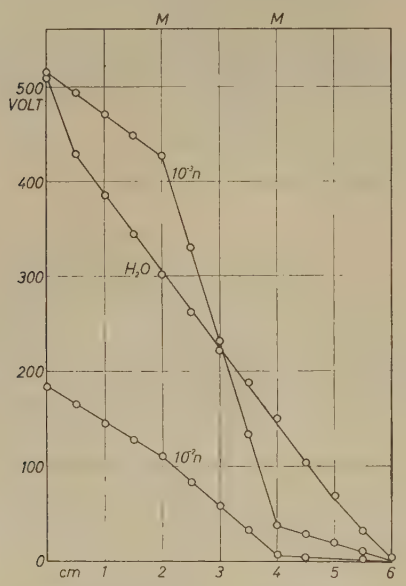


Abb. 3. Spannungsverlauf und Ionenkonzentration in den Elektrodenkammern. M = Membranen

gewöhnliche Dialyse, bis genügend Ionen aus dem Sol das Wasser leitend gemacht haben. Daher steigt die Stromstärke nur langsam an.

Exakt ist zu unterscheiden zwischen der an die Elektroden angelegten Spannung und der an der Mittelkammer effektiv wirksamen Spannung. Für E-Dialyse wirkt allein die an der Mittelkammer liegende Spannung. Diese wird man möglichst hoch wählen, damit das Feld, der Spannungsabfall groß ist. Zwar befinden sich beim untersuchten Gerät die Elektroden nur 2 cm von der Solkammer, aber trotzdem ist das Verhältnis von anliegender Spannung an den Elektroden zu effektiver Spannung an der Mittelkammer ungünstig. In Prozenten gibt diese Relation die Feldausnützung – sie ist nur 30% bei Füllung mit reinem Wasser.

Wir wollen den Potentialverlauf, das Feld zwischen den beiden Elektroden, messen und verwenden hierfür eine Sonde aus Pt-Draht in bajonettförmig gebogenem Glasrohr. Sie kann in die Kammern eingeführt werden und erlaubt, alle Teile zu bestreichen. Sondenausrichtung parallaxefrei durch vorn und hinten aufgeklebte Streifen mit Millimetereinteilung. Steiler Spannungsabfall bei Füllung der Außenkammern mit bidestilliertem Wasser ergibt schlechte Feldausnützung von 30% (Abb. 3). Mit 10^{-3} n Säure in der Anodenkammer und 10^{-3}n Lauge in der Kathodenkammer steigt das an der Solkammer liegende Feld an bis auf 75% Feldausnützung.

Abb. 3 zeigt das Feld, den Potentialverlauf, zwischen Anode links und Kathode rechts. Zwischen M und M, den beiden Membranen befindet sich die Mittelkammer.

Bei 10^{-3} n Säure im Anodenraum und 10^{-3}n Lauge im Kathodenraum ist die Potentialdifferenz am Mittelraum am größten, hier wird das angelegte Feld am besten ausgenützt. Man muß daher dafür sorgen, daß stets 10^{-3}normale Lösungen in den Elektrodenkammern sind. Höhere und niedere Elektrolytkonzentration ergibt ungünstigere Ausnützung. Der häufigste Fehler war hier bis 7%, der Maximalfehler betrug bis 12%. Spannungen und Trübungen am Gerät erlaubten kein genaueres Ablesen.

Reindarstellen von Polyvinylalkohol

Mit Rhodium als Anode und Graphit als Kathode, ferner mit 10^{-3}n HCl in der Anodenkammer und 10^{-3}n NaOH in der Kathodenkammer war nun zunächst ein Maximum an Wirkung zu erwarten. Wie würden sich diese Erfahrungen bei der Reindarstellung eines nichtionischen, syntheti-

Abb. 4. Vordialyse im 30°-schrägen Zylinder

schen, gleichmäßigen Produktes von mittlerem Molekulargewicht von $\overline{M} = 46000$ auswirken?

Bekanntlich ist stets eine stromlose Vordialyse zu empfehlen. Drei Parallelversuche wurden angestellt: 1. PVA nicht vordialysiert, 2. im E-Dialysator vordialysiert und 3. im 30°-schrägen Zylinder vordialysiert.

Ein beidseitig abgebundener Zellophanschlauch gefüllt mit der 1%igen Lösung des PVA befand sich oben in einem größeren Zylinder, der auf 30° gestellt und mit destilliertem Wasser gefüllt war (Abb. 4).

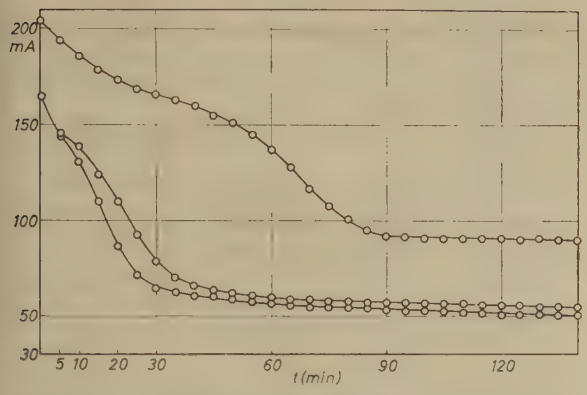


Abb. 5. 1 = PVA ohne Vordialyse, 2 = mit Vordialyse im E-Dialysator und 3 = Vordialyse im 30°-schrägen Zylinder

Der Winkel von 30° ist optimal für Sedimentation nach *Inouye, Uschibori* u. *Katsurai* (21). Er ist auch optimal für Dialyse, weil die elektrolytreiche, schwere Lösung laminar nach unten sinkt. Oben an der Hülse ist stets reines Wasser. Dies kann man mit dem Leitfähigkeitsprüfer bestätigt finden, er zeigt ganz unten im Zylinder eine konzentrierte Lösung an.

Die elektrolytreiche schwere Lösung ist aus dem Dialysierschlauch herausdiffundiert entlang der 30° schrägen Wandung laminar nach unten gesunken und hat sich dort angesammelt.

Abb. 5 zeigt die Elektrodialyse in ihrem Verlauf gemessen an der Stromstärke. Ohne Vordialyse ist die Elektrolytbefreiung erst nach 90 min beendet, 1. Kurve. 2 und 3 zeigt den Vorteil der Vordialyse, hier gelangt man schon nach 60 min zu viel kleineren Endwerten. Beide Arten der Vordialyse führen etwa zum gleichen Ergebnis, nur ist der 30°-schräge Zylinder einfacher und braucht keinen Wasserwechsel. Die lange Dauer der Vordialyse ist kein Nachteil, weil er durch überlegte Arbeitseinteilung – Vordialyse über Nacht – nicht ins Gewicht fällt. Chlorionen sind in der Mittelkammer nicht mehr zu finden. Der Aschegehalt des PVA ist von 1,27 auf 0,06 gefallen, nach Vordialyse auf 0,04%. Der hohe Endwert bei 1 erklärt sich aus der stärkeren Erwärmung, ein weiterer Nachteil beim Arbeiten ohne Vordialyse.

Bei allen viel Elektrolyt enthaltenden, empfindlichen Kolloiden ist stets Vordialyse zu empfehlen. Länger fortgesetzte, unter Umständen wiederholte E-Dialyse verringert den Aschegehalt auf nur mikrochemisch

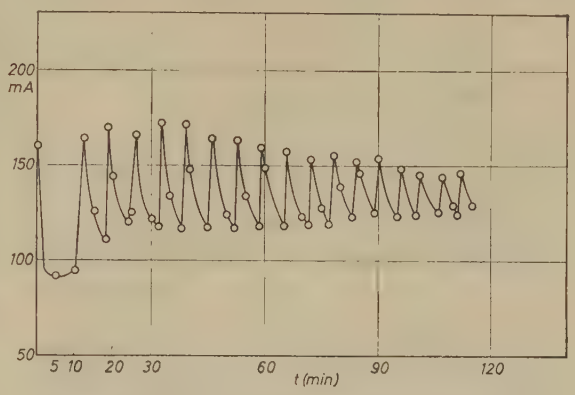


Abb. 6. Periodische Schwankungen mit PVA und Tantalanode

bestimmbare, geringfügige Anteile, wie wir an einer ganzen Reihe von Versuchen gefunden haben.

Periodische Erscheinungen

Eine auffallende, periodisch wiederkehrende Schwankung wurde mit PVA an einer Tantalanode gefunden (Abb. 6). Diese Periodizität (22) war allein bei der Kombination Tantalanode und PVA zu finden. Der Grund hierfür liegt darin, daß man dem PVA bei der Darstellung und später Fremdstoffe hinzufügt, um ein gleichmäßiges und stabiles Produkt zu erhalten (23). Hierzu zählen auch Phosphite. Sauerstoff bildet an Tantalanoden eine Sperrschicht, welche nach einiger Zeit zusammenbricht, sich wieder aufbaut und aufs neue zusammenbricht. Daß sich dies so verhält, erkennt man dann, wenn man den PVA fortläßt und reine H_3PO_3 verwendet (Abb. 7).

Das Material der Kathode war beliebig, auch das Plexiglas des E-Dialysators gab keine störenden Bestandteile ab; denn mit Rhodiumanode und HCl oder HNO_3 bleiben die Schwankungen völlig aus. Die Kurve

verlief dann durch die Mitte der Schwankungswerte. Damit ist eindeutig bewiesen, daß die als Stabilisator dem PVA hinzugefügte phosphorige Säure die periodischen Änderungen hervorruft. Sie werden von *Walden* und *Drucker* (24) als Wechsel von aktivem und passivem Zustand der Anode gedeutet.

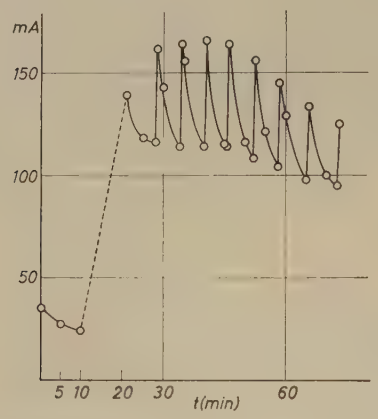


Abb. 7. Periodizität an Tantalanode mit H_3PO_3 allein

An der passivierenden Gashaut der Tantalanode spalten ankommende PO_3-Anionen Elektronen ab. Diese durchstoßen plötzlich die Gashaut – ein Vorgang, den man im Dunkeln an einer Leuchterscheinung sehen kann, wie wir bestätigen können. Nach *Günther-Schulze* (25) ist die passivierende Deckschicht an der Anode nur 60 Mikron dick, daher die Feldstärke groß – sie kann bis 10^8 Volt pro cm betragen. Wir haben mittels der Pt-Sonde bis dicht an die Anode heran gemessen und fanden dort einen Spannungsabfall von 90% der gesamten anliegenden Spannung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds zur Förderung der Chemie danken wir für wirksame Unterstützung.

Zusammenfassung

1. E-Dialysegeräte mit nebeneinander gestellten Kammern sind übersichtlich, einfach zu handhaben und daher vorzuziehen. Ein solches Gerät wird untersucht.

2. Bei den Elektroden erwies sich als beste Anordnung Rhodium als Anode und Graphit als Kathode. Das Rhodium war als dünner Belag auf Glas oder Akrylglas aufgedampft.

3. Reines Wasser in den Außenkammern ergibt ein niederes Potential an der Mittelkammer. Nimmt man statt dessen 10^{-3} n HCl in der Anodenkammer und 10^{-3} n NaOH in der Kathodenkammer, steigt das elektrische Feld an der Mittelkammer auf über das doppelte. Damit erhöht sich das ausgenützte Feld von 30 auf 75%.

4. Rückdiffusion von Säure und Lauge in die Solkammer tritt unter Spannung überhaupt nicht auf. Ohne Spannung wird sie erst in Minuten merklich.

5. Vor jeder E-Dialyse sollte das Sol im 30°-schrägen Zylinder vordialysiert werden. Vordialyse kürzt die Zeit der E-Dialyse um ein Drittel ab.

6. Am Polyvinylalkohol als einem synthetischen, hochmolekularen Nichtelektrolyten wurde die Methode erprobt. Aus 1%iger Lösung wurden ohne Vordialyse in 90 min 93% der Beimengungen entfernt. Vordialyse verkürzt die Zeit auf 60 min. Der Aschegehalt sank von 1,27 auf 0,04%.

7. Periodische Stromschwankungen ließen sich auf die Reaktion von PO_3-ion an Tantalanoden zurückführen.

Schrifttum

1) *Morse, H. W.* und *G. W. Pierce*, Z. phys. chem. **45**, 589 und 606 (1903).

2) *Brintzinger, H., Rothaar* und *Beier*, Kolloid-Z. **66**, 183 (1934).

3) *Manegold, E.*, Kolloid-Z. **78**, 129 (1937).

4) *Pauli, Wo.* und *A. Laub*, Kolloid-Z. **78**, 295 (1937).

5) *Schultze, H. E.* und *H. D. Matheka*, Behringwerkmitteilungen Heft 28, S. 9 (1954).

6) *Grabar, P.*, Behringwerkmitteilungen Heft 30, S. 23 (1955).

7) *Schultze, H. E.* und *G. Schwick*, Behringwerkmitteilungen Heft 33, S. 11 (1957).

8) *Fricke, R., F. A. Fischer* und *H. Borchers*, Kolloid-Z. **39**, 152, 371 (1926); ferner *Lasch, G.* und *J. Reitstötter*, Biochem. Z. **190**, 84 (1927).

9) *Ettisch, G.* und *W. Ewig*, Biochem.-Z. **200**, 250 (1928).

10) *Stamberger, P.*, J. Colloid Sci. **1**, 93 (1946).

11) *Cann, J. R., R. A. Brown* und *J. K. Kirkwood*, J. Biol. Chem. **181**, 161 (1949); ferner *J. R. Cann* u. Mitarb., J. Am. Chem. Soc. **71**, 1603, 1609, 2687 (1949).

12) *Thiele, H.*, Z. Elektrochem. **40**, 26–33 (1934).

13) *Foerster, F.*, Elektrochemie wässeriger Lösungen 450, 451 (Leipzig 1922).

14) *Kremann, R.* und *Rob. Müller*, Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation Teil 2, S. 378–382 (Leipzig 1931.)

15) *Uebigau, R.*, Kunststoffe **49**, H. 1, 45–47 (1959).

16) *Kratz, L.*, Kolloid-Z. **80**, 36 (1937).

17) *Kremann, R.* und *Rob. Müller*, Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation, Teil 2, S. 112, 157 (Leipzig 1931).

18) *Prausnitz, P. H.* und *J. Reitstötter*, Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse in Flüssigkeiten. (Dresden und Leipzig 1931).

19) *Kratz, L.*, Kolloid-Z. **80**, 34 (1937).

20) *Pauli, Wo.*, Helv. chim. Acta **25**, 139 (1942).

21) *Inouye, K., T. Uschibori* und *T. Katsurai*, Kolloid-Z. **139**, 167 (1954); daselbst ältere Literatur.

22) *Bernhard, A.* und *J. Beaver*, J. Biol. Chem. **69**, 113 (1926); Ref.: Chem. Ztrbl. 1926 Teil 2, 273.

23) *Schildknecht, C. E.*, Polymer Processes, S. 540 bis 550, insbes. 549 (New York 1956).

24) *Walden, P.* und *C. Drucker*, Handbuch der allgemeinen Chemie, Band 8, Teil 2, S. 406 und 376 (Berlin 1931).

25) *Günther-Schulze, A.*, Ann. Phys. **41**, 593 (1913).

Diskussion

P. Patt (Köln): Ist etwas darüber bekannt, wie sich niedermolekulare Körper an der Membran verhalten, die ohne Spannungsgefälle, also nur gegen die Konzentration 0, gerade noch nicht permeieren? Wird durch Anlegen einer Spannung wirklich nur die Durchtrittsgeschwindigkeit (Wanderungsgeschwindigkeit) geändert oder treten an der Membran auch Änderungen hin-

sichtlich der Größe (l in Å) der durchgetretenen Teilchen auf, vielleicht in Abhängigkeit von ihrem elektrostatischen Verhalten (Ladungsverteilung etc.)?

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rhein): Den Strom-Zeitverlauf bei der Elektrodialyse von Polyvinylalkohollösungen haben wir mit ähnlichen Versuchen am gleichen System auch gefunden. Allerdings traten die Schwankungen der Strom-Zeitkurven nach längerer Beobachtungsdauer auch dann auf, wenn aufgrund sorgfältiger Herstellung des Polyvinylalkohols und dessen Vorreinigung kein Phosphit in der Lösung vorhanden ist. Die erreichbaren Aschegehalte der elektrodialysierten Proben decken sich mit den Angaben von Herrn *Thiele*.

H. Thiele (Kiel): Das ist nicht der Fall, denn ohne PVA, ohne Phosphit und ohne Tantal gibt es keine periodischen Stromschwankungen.

Aus dem Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover

Zur Kinetik der Thiuram-Vulkanisation in Gegenwart von hochdisperser Kieselsäure*)

31. Mitteilung der Reihe „Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate"

Von Walter Scheele

Mit 18 Abbildungen in 24 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 26. November 1959)

I. Einleitung

Vor einigen Jahren hatte ich schon einmal Gelegenheit, anläßlich der wissenschaftlichen Tagung dieser Gesellschaft über Ergebnisse auf dem Gebiete der Kinetik der Thiuram-Vulkanisation vorzutragen (1). Obwohl ich mit einer Reihe neuer Versuchsresultate bekannt machen konnte, standen die Untersuchungen damals noch in den Anfängen. Daher haben wir unsere Arbeiten inzwischen fortgesetzt, um weiteres quantitatives Material zusammenzutragen, das dem Praktiker ein genaues Bild über den Verlauf dieser Vulkanisation unter verschiedenen Versuchsbedingungen vermittelt und dazu beitragen kann, unsere derzeitigen Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus noch weiter zu vertiefen.

Bevor ich mich, dem Vortragsthema entsprechend, mit dem Einfluß fein verteilter Kieselsäure auf die Thiuram-Vulkanisation auseinandersetze, wird es zweckmäßig sein, wenn ich Ihnen zunächst einen zusammenfassenden Überblick über die wesentlichen kinetischen Merkmale der Thiuram-Vulkanisation gebe, dabei Bekanntes ins Gedächtnis zurückrufend und Neues hinzufügend (vgl. dazu die Übersicht).

II. Allgemeine kinetische Merkmale der Thiuram-Vulkanisation (2)

A. Die Kinetik der reinen Thiuram-Vulkanisation

Unter der „reinen" Thiuram-Vulkanisation verstehen wir die Vulkanisation von Natur- und Synthesekautschuk mit einem N,N'-tetrasubstituierten Thiuramdisulfid in Anwesenheit von überschüssigem Zinkoxyd. Einige Teilvorgänge kann man hierbei unterscheiden. Sie mögen im folgenden charakterisiert werden.

1. Die Abnahme der Konzentration des Thiuramdisulfides

Bei einer Vulkanisation mit Thiuramdisulfid (TD) in Gegenwart von überschüssigem Zinkoxyd klingt die Konzentration des Thiuramdisulfides unter allen Umständen auf Null ab. Dabei gehorcht die Konzentrationsabnahme des TD im größten Bereich der Umsetzung, unabhängig von der Temperatur, der Konzentration der Reaktanten sowie der speziellen Konstitution des Poly-1,5-diens, dem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten liefert im Mittel aller angestellten Versuche eine scheinbare Aktivierungsenergie von rund 23 kcal/mol.

2. Die Bildung des Zinkdithiocarbamidates

Bei einer Vulkanisation mit Thiuramdisulfid in Anwesenheit überschüssigen Zinkoxydes werden $^2/_3$ des Thiuramdisulfides zu Zinkdithiocarbamidat (ZnDC) umgesetzt, m. a. W., der Grenzwert der Dithiocarbamidatbildung beträgt 66,6 Mol%, bezogen auf die Menge des vorgelegten TD. – Der Zweidrittelumsatz des TD zu ZnDC ist unabhängig von der Temperatur, der Konzentration der Reaktanten (TD bzw. ZnO) und der Natur des betreffenden Poly-1,5-diens. – Die Bildung des ZnDC gehorcht ebenfalls im weitaus größten Umsatzbereich dem Zeit-

*) In Anlehnung an den anläßlich der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 23. 10. 59 in Bad Oeynhausen gehaltenen Vortrag.

Übersicht

Schema der kinetischen Verhältnisse bei der Vulkanisation durch Tetraalkylthiuramdisulfid

TD = Thiuramdisulfid
DC = Dithiocarbamidat

k^I_{TD} = Geschwindigkeitskonstante der Thiuramabnahme
k^I_{DC} = Geschwindigkeitskonstante der Dithiocarbamidatbildung
k^I_S = Geschwindigkeitskonstante der Schwefelaufnahme
k^I_Q = Geschwindigkeitskonstante der Vernetzung (Quellung)
k^I_σ = Geschwindigkeitskonstante der Vernetzung (Spannungswerte)

Thiuramdisulfid, Zinkoxyd, Poly-1,5-Dien (Naturkautschuk oder synthetische Kautschuke)

$k^I_{TD} > k^I_{DC}$
Thiuram-Abnahme; $E_A \simeq 23$ kcal/Mol

$k^I_S = k^I_{TD} = f$ [ZnO]
Bindung von Schwefel im Reaktionsbeginn
$\lim S = 33{,}3\%$
$E_A \simeq 23$ kcal/Mol; insgesamt gebundener Schwefel = 25%

$k^I_{DC} < k^I_{TD}$ und $k^I_{DC} = f$ [ZnO]
Dithiocarbamidatbildung
$\lim_{t\to\infty} DC = 66{,}6\% = {}^2/_3\, TD$; $E_A \simeq 23$ kcal/Mol

k^I_Q und $k^I_\sigma = k^I_{DC}$
Zunahme der reziproken Quellung und der Spannungswerte. $E_A \simeq 23$ kcal/Mol

gesetz 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{DC} sind immer kleiner als die der Thiuramabnahme. Daraus folgt, daß die Thiuram-Vulkanisation über die Bildung einer oder mehrerer Zwischenverbindungen verlaufen muß. – Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten errechnet sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von 23 kcal/mol; sie ist also praktisch gleich der der Thiuramabnahme.

Arbeitet man mit einem der Zusammensetzung des TD entsprechenden Gemisch aus Thiurammonosulfid und Schwefel, dann bilden sich ebenfalls 66,6 Mol% an ZnDC, bezogen auf die Menge des eingesetzten TD, nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung und mit der gleichen Aktivierungsenergie. Doch hat die Dithiocarbamidatbildung dann eine mit der Temperatur abnehmende Inkubationszeit.

In der Reihe der homologen Tetraalkylthiuramdisulfide (Tetramethyl-, Tetraäthyl- und Tetrapropylthiuramdisulfid) nehmen die Geschwindigkeiten von TD-Abnahme und ZnDC-Bildung ab, doch bleibt die Aktivierungsenergie beider Teilvorgänge unverändert, so daß der Einfluß der speziellen Konstitution des Thiuramdisulfides sich nur in den Aktionskonstanten ausdrückt. In allen Fällen bleibt der Zweidrittelumsatz des betreffenden Thiuramdisulfides bestehen.

Die gleichen Erscheinungen wie unter 1. und 2. werden auch bei der Reaktion von Thiuramdisulfid mit Geraniol oder Dihydromyrcen in Lösung von Toluol und in Anwesenheit suspendierten, überschüssigen Zinkoxydes beobachtet, womit nachgewiesen ist, daß die Vulkanisation genau so verlaufen muß wie die Reaktion des Thiuramdisulfides mit kautschuk-analogen Modellverbindungen (3).

3. Die Vernetzungsreaktion

Eingehende Untersuchungen über die zeitliche Änderung der reziproken Gleichgewichtsquellung (Benzol) sowie der Spannungswerte bei verschiedenen Temperaturen zeigen, daß die Vernetzungsreaktion an die Bildung des ZnDC gebunden sein muß. Die Abhängigkeit sowohl der Spannungswerte als auch der reziproken Gleichgewichtsquellung von der Reaktionszeit ist im weitaus größten Bereich der Umsetzung von 1. Ordnung, und die Geschwindigkeitskonstanten sind praktisch gleich denen der ZnDC-Bildung, d. h. $k_{DC} = k_Q = k_\sigma$.

4. Die Aufnahme von Schwefel in fester Bindung durch den Kautschuk

Bei einer Vulkanisation mit Thiuramdisulfid in Gegenwart überschüssigen Zinkoxydes wird Schwefel vom Kautschuk in fester Bindung aufgenommen. Der gebundene Schwefel zeigt über der Reaktionszeit ein

schwach ausgeprägtes Maximum (Abb. 1 und 2), das – unabhängig von der Temperatur – bei etwa 28–30% liegt, bezogen auf die vorgelegte Menge des TD. Vor Erreichen des Maximums strebt der gebundene Schwefel einen Grenzwert von 33% an. In diesem Bereich der Umsetzung gehorcht die Schwefelaufnahme dem Zeitgesetz 1. Ordnung

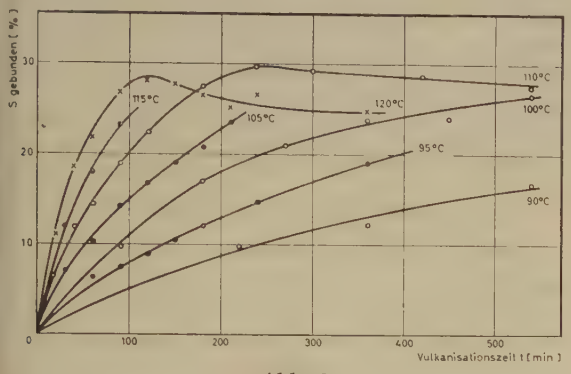


Abb. 1

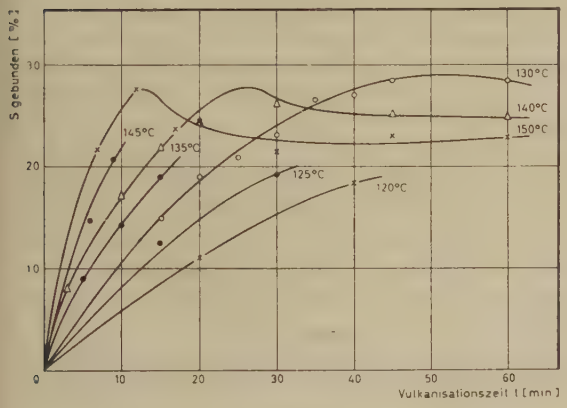


Abb. 2

Abb. 1 u. 2. Zunahme des gebundenen Schwefels mit der Zeit bei der Vulkanisation von Naturkautschuk mit Tetraäthylthiuramdisulfid in Anwesenheit von Zinkoxyd bei verschiedenen Temperaturen

reicht den von der Temperatur unabhängigen Grenzwert von 25%, bezogen auf die vorgelegte Menge des Thiuramdisulfides (4). Während der Vulkanisation nimmt auch der Stickstoffgehalt der Vulkanisate zu. Daher liegt die Vermutung nahe, daß der Schwefel auch in Form von Bruchstücken des Thiuramoleküls gebunden wird.

TD-Abnahme, ZnDC-Bildung und Aufnahme des Schwefels sind in Abb. 7 und 8 für verschiedene Reaktionstemperaturen dar-

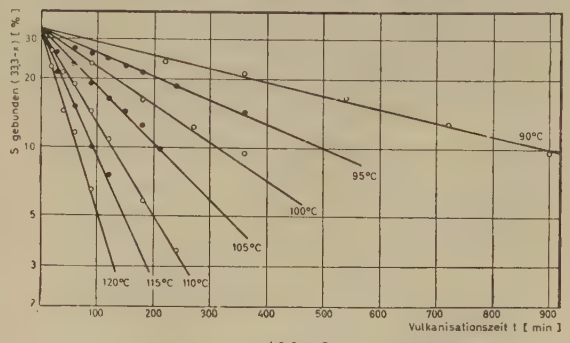


Abb. 3

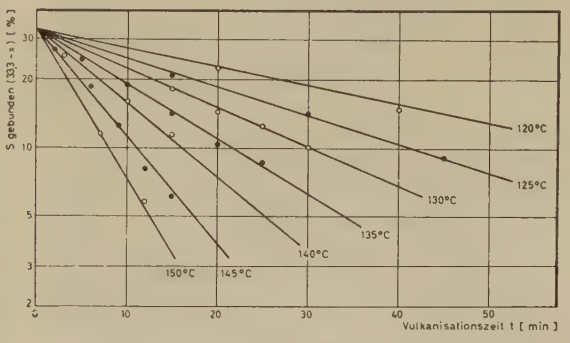


Abb. 4

Abb. 3 u. 4. Der Verlauf der Aufnahme gebundenen Schwefels nach einer Reaktion 1. Ordnung bei der Vulkanisation von Naturkautschuk durch Tetraäthylthiuramdisulfid in Anwesenheit von Zinkoxyd bei verschiedenen Temperaturen

(Abb. 3 und 4) und ist geschwindigkeitsgleich der Abnahme der Konzentration des TD (Abb. 5 und 6). Da die TD-Abnahme nicht an die Vernetzung gebunden ist, der Schwefel aber mit der gleichen Geschwindigkeit aufgenommen wird, mit der die Konzentration des TD abnimmt ($k_{TD} = k_S$), muß man folgern, daß er zunächst in einer „vernetzungsindifferenten" Reaktion gebunden wird, so daß die aufgenommene Menge an Schwefel kein Maß für den erzielten Vernetzungsgrad ist. Nach Durchschreiten des Maximums nimmt der gebundene Schwefel noch etwas ab, wird aber alsbald konstant, während die Vernetzung noch weiter zunimmt, und er-

gestellt (Abszisseneinheit beachten!). Die Darstellung vermittelt einen Überblick über die herrschenden Verhältnisse und mag zur Erleichterung des Verständnisses der voraufgegangenen Ausführungen dienen. Endlich zeigt Abb. 9 die Temperaturfunktion der Geschwindigkeitskonstanten k_{TD} und k_S (Kurve I) sowie k_{DC} (Kurve II).

B. Die Kinetik der beschleunigten Thiuram-Vulkanisation

Unter der „beschleunigten" Thiuram-Vulkanisation verstehen wir die Vulkanisation von Natur- und Synthesekautschuk mit einem N,N′-tetrasubstituierten Thiuramdi-

oder Thiurammonosulfid und x bzw. $(x + 1)$ g-Atom Schwefel in Anwesenheit von überschüssigem Zinkoxyd. Es können dabei wieder die in Abschnitt II, A betrachteten Teilvorgänge unterschieden werden. Soweit die beschleunigte Thiuram-Vulkanisation untersucht wurde, zeigte sich folgendes:

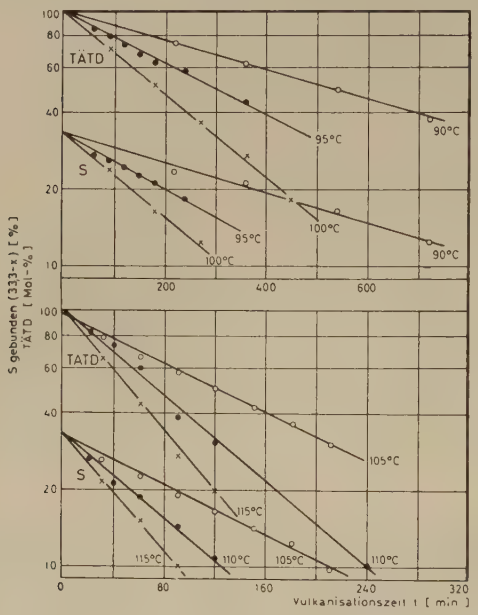


Abb. 5

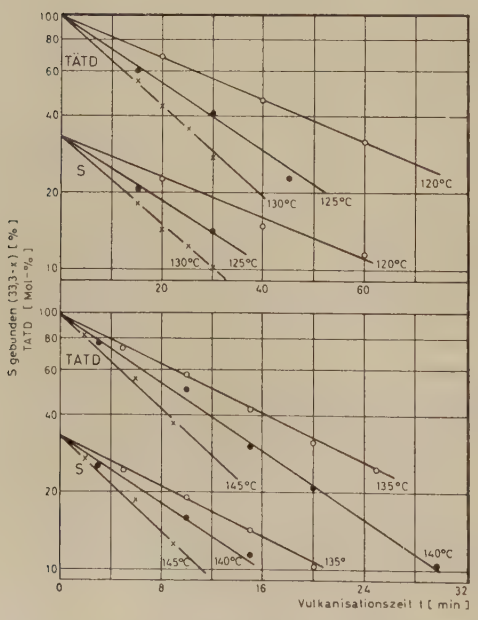


Abb. 6

Abb. 5 u. 6. Demonstration der Geschwindigkeitsgleichheit von Thiuramabnahme (TÄTD) und Aufnahme gebundenen Schwefels bei der Vulkanisation von Naturkautschuk mit Tetraäthylthiuramdisulfid in Anwesenheit von Zinkoxyd bei verschiedenen Temperaturen. (Auftragung der Meßergebnisse nach 1. Ordnung)

1. Die Abnahme der Konzentration des Thiuramdisulfides

Bei einer Vulkanisation mit Thiuramdisulfid und Schwefel in Anwesenheit von überschüssigem Zinkoxyd klingt die Konzentration des TD unter allen Umständen auf Null ab und gehorcht wiederum in einem sehr großen Umsetzungsbereich dem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten sind bei konstanter TD-Konzentration vom Schwefelgehalt abhängig, nehmen mit ihm zunächst zu und werden endlich konstant, wenn etwa 6 g-Atom Schwefel je Mol TD in den Mischungen vorliegen.

2. Die Bildung von Zinkdithiocarbamidat

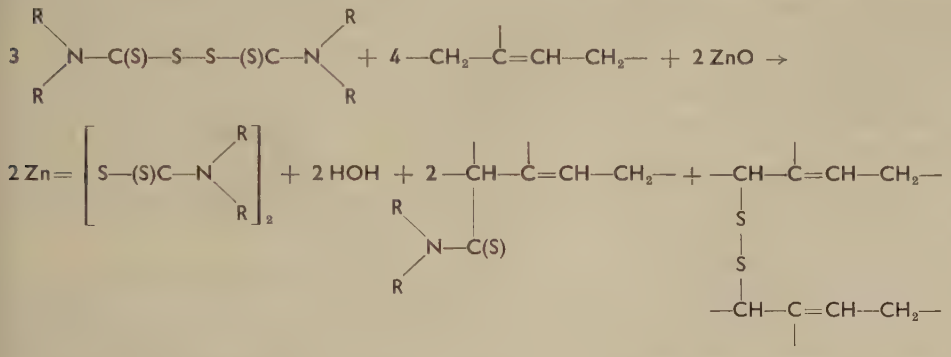
Auch bei einer Vulkanisation mit Thiuramdisulfid und Schwefel in Anwesenheit von überschüssigem Zinkoxyd wird Zinkdithiocarbamidat gebildet. Dessen Menge ist bei konstantem TD-Gehalt von der Schwefel-Konzentration abhängig und nimmt mit ihr zunächst zu, um mit 90 Mol%, bezogen auf die vorgelegte Menge des TD, konstant zu werden, wenn etwa 6 g-Atom Schwefel je Mol TD in den Mischungen vorliegen. In jedem Falle folgt die Bildung des Dithiocarbamidates im weitaus größten Bereich der Umsetzung dem Zeitgesetz 1. Ordnung, und die Geschwindigkeitskonstante nimmt mit der Anfangskonzentration des Schwefels zu, um einen Endwert zu erreichen, wenn etwa 6 g-Atom Schwefel je Mol TD vorgelegt werden.

III. Zur Frage nach dem Reaktionsmechanismus

Aus vorstehendem ist ersichtlich, daß die Thiuram-Vulkanisation ein sehr verwickelter Vorgang ist und es nicht leicht sein wird, für ihn einen Reaktionsmechanismus aufzustellen, der die Gesamtheit aller Beobachtungen zu erklären vermag. Es wäre das einfacher, wenn der gebundene Schwefel jenen Grenzwert von 33% annähme, den er vor Erreichen des Maximums anstrebt. Dann nämlich wäre der Verbleib des gesamten Thiuramdisulfides erklärt; zwei Drittel wären in ZnDC übergegangen, und ein Drittel wäre in Form von Bruchstücken des Thiuramoleküls vom Kautschuk fest gebunden. Tatsächlich aber beträgt der Endwert gebundenen Schwefels 25%, so daß nur 90% des Thiuramdisulfides nachgewiesen sind und ein Rest von etwa 8–10% in Verbindungen vorliegen muß, die weder Thiuramdisulfid noch Dithiocarbamidat sind. Dabei beachte

man, daß der nachgewiesene Anteil des TD gleich dem Grenzwert der ZnDC-Bildung bei beschleunigter Thiuram-Vulkanisation ist, wenn je Mol TD etwa 6 g-Atom Schwefel vorgelegt werden.

Zu einem Zeitpunkt, als der Grenzwert gebundenen Schwefels noch nicht von uns ermittelt worden war, hat *G. Bielstein* (6) in unserem Institut einen Reaktionsmechanismus zur Diskussion gestellt, der erstmals quantitativen Ergebnissen Rechnung trägt und insbesondere mit dem Zweidrittel-Umsatz des TD zu ZnDC in Einklang steht, jedoch einen Grenzwert von 33% Schwefel annimmt. Folgende Bruttoumsetzung soll danach stattfinden (R = Alkyl):



Dieser Mechanismus enthält möglicherweise manches Zutreffende und wird im Schrifttum (7) gern erörtert. Da man aber nicht annehmen kann, daß der tatsächliche Endwert gebundenen Schwefels von 25% (statt 33%) das Ergebnis von Nebenreaktionen ist, unsere Untersuchungen vielmehr den Eindruck erwecken, als handele es sich bei der Thiuram-Vulkanisation insgesamt um eine stöchiometrische Umsetzung, so muß man gegen diesen Mechanismus anführen, daß er über den Verbleib eines Restes von etwa 10% des jeweils vorgelegten TD keine Auskunft erteilt.

IV. Die Thiuram-Vulkanisation als heterogen-katalytisch verlaufender Vorgang (8)

Dazu kommt die Tatsache, daß sich – wie zuerst von *A. Maximow* (9) nachgewiesen wurde – eine Reihe von Metalloxyden mit Thiuramdisulfid bei erhöhter Temperatur zu dem betreffenden Metalldithiocarbamidat umsetzt. Bei der Reaktion von Zinkoxyd mit TD fanden wir (10) unabhängig von der Temperatur 90 Mol% an Zinkdithiocarbamidat. Das ist bemerkenswerterweise die gleiche Ausbeute, die auch erreicht wird, wenn bei beschleunigter Thiuram-Vulkanisation etwa 6 g-Atom Schwefel je Mol Thiuramdisulfid vorgelegt werden (Abschn. II, B, 2). Da bei reiner Thiuram-Vulkanisation 66,6 Mol% gebildet werden, haben wir dort einen „Dithiocarbamidatausfall" von (90–66,6) Mol%, der eine Folge der Vernetzung des Kautschuks ist. Von allen bislang untersuchten und mit Thiuramdisulfid zu Dithiocarbamidat reagierenden Metalloxyden zeigt nur das Zinkoxyd diesen Dithiocarbamidatausfall, d. h. nur in Gegenwart von Zinkoxyd findet neben der Bildung von Dithiocarbamidat auch eine Vernetzung des Kautschuks statt. Daraus muß man schließen, daß das Zinkoxyd eine ganz spezifische Wirkung bei der Thiuram-Vulkanisation ausübt, die offenbar nicht alleine mit der Bindung der bei der Vulkanisation entstehenden Bruchstücke der Dithiocarbamidsäure zum Dithiocarbamidat erklärt werden kann. Tatsächlich lassen sich nun Versuche anführen, die die Rolle des Zinkoxydes bei der Thiuram-Vulkanisation näher zu beleuchten in der Lage sind.

Zunächst zeigt sich (Abb. 10, 1), daß bei der Vulkanisation des Perbunan unter der Bedingung konstanter Konzentration der Mischung an Tetraäthylthiuramdisulfid und steigenden Zinkoxydgehaltes sowohl die Geschwindigkeitskonstante der TD-Abnahme als auch die der ZnDC-Bildung (beide Vorgänge nach 1. Ordnung verlaufend) mit dem Zinkoxydgehalt linear ansteigen. Speziell für die TD-Abnahme bedeutet dieses, daß auch ihre Geschwindigkeit mit dem Zinkoxydgehalt zunehmen wird, da (TD) = const.

Wählt man ein konstantes, molares Verhältnis TÄTD:ZnO (Abb. 10, 2) und steigert dessen Gesamtmenge, dann bleibt die Geschwindigkeitskonstante der TD-Abnahme konstant, während die der ZnDC-Bildung wiederum linear mit dem Zinkoxydgehalt ansteigt. Für die Abnahme der Konzentration des TÄTD bedeutet dieses, daß ihre Geschwindigkeit mit der bei diesen Versuchen zunehmenden TÄTD-Konzentration linear ansteigen wird, d. h. die Konzentrations-

abhängigkeit der Geschwindigkeit der TD-Abnahme wird von 1. Ordnung sein.

Wird endlich eine große und konstante Menge an Zinkoxyd vorgelegt und die TÄTD-Konzentration sukzessive erhöht (Abb. 10, 3), dann nimmt die Geschwindigkeitskonstante der TD-Abnahme längs eines hyperbolischen Kurvenzuges ab, während nunmehr die der ZnDC-Bildung konstant bleibt. Das bedeutet für die Abnahme der Konzentration des Thiuramdisulfides, daß ihre Geschwindigkeit unter diesen Bedingungen konstant bleibt, m. a. W., die Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeit ist nun von nullter Ordnung.

U. a. machen es die mit Abb. 10 wiedergegebenen Versuchsergebnisse wahrscheinlich, daß die Umsetzung des Thiuramdisulfides mit Kautschuk in Kontakt mit Zinkoxyd erfolgt, das daher möglicherweise sowohl Reaktant als auch Katalysator ist.

Nun enthalten technische Vulkanisate im allgemeinen Füllstoffe, unter denen die hochdispersen Ruße und Kieselsäuren unser besonderes Interesse haben, weil sie die physikalisch-technischen Eigenschaften der Fertigprodukte erheblich zu verbessern in der Lage sind. Über die Frage, wie man die Wirkungsweise dieser Pulverdispersoide zu verstehen hat und welcher Art die Wechselwirkungen zwischen ihnen und dem Kautschuk sind, besteht eine umfangreiche Literatur (11). Weniger eingehend dürfte der Einfluß untersucht worden sein, den derartige, als „aktiv" bezeichnete Füllstoffe möglicherweise auf den Verlauf der Vulkanisation ausüben. Im Besitze unserer umfangreichen Erfahrungen auf dem Gebiete der Thiuram-Vulkanisation in quantitativer Hinsicht untersuchten wir daher, was sich ereignet, wenn die Kautschukmischungen neben Thiuramdisulfid und Zinkoxyd auch hochdisperse Kieselsäure in verschiedener Menge enthalten.

Drei Kieselsäuren (Aerosil) verschiedener spezifischer Oberfläche (165, 270 und 380 m^2/g) kamen zur Anwendung[1]); die Konzentration des Thiuramdisulfides (TÄTD) sowie der Zinkoxydgehalt wurden mit 2,96 g bzw. 5,0 g in 100 g der Kautschukmischung konstant gehalten, während steigende Mengen an Aerosil dieser Standardmischung zusätzlich einverleibt wurden. Alle Versuche wurden bei 120° C durchgeführt.

Wir zeigen zunächst mit Abb. 11 und 12 am Beispiel des Aerosil 165 die bekannte Tatsache, daß die Spannungswerte der ausreagierten Vulkanisate mit dem Aerosilzusatz ansteigen; und insbesondere geht aus Abb. 12 hervor, daß der log der bei verschiedenen Dehnungsgraden gemessenen Spannungswerte linear mit dem Kieselsäuregehalt zunimmt, m. a. W., der Anstieg der Spannungswerte erfolgt exponentiell. Diese Versuche demonstrieren den die Spannungswerte erhöhenden Einfluß des Aerosil, womit man in der Praxis den Begriff „Verstärkung" verbindet.

Interessante Beobachtungen macht man, wenn man den Verlauf der Thiuram-Vulkanisation in Anwesenheit von Aerosil quantita-

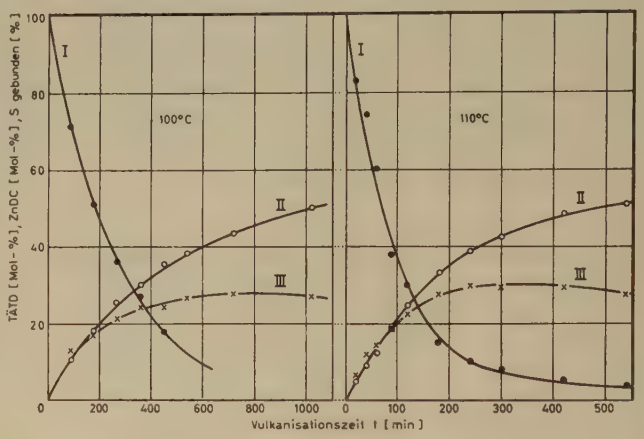


Abb. 7

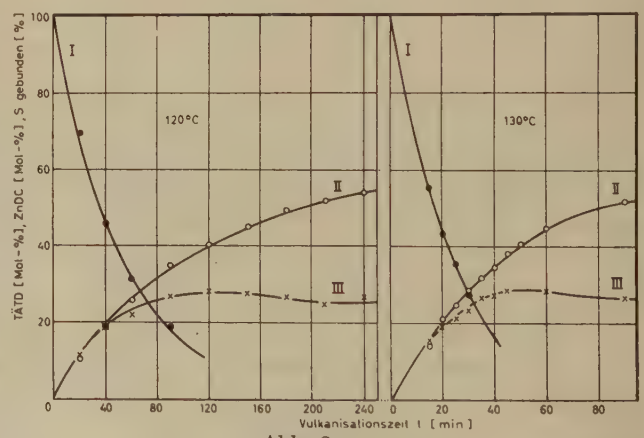


Abb. 8

Abb. 7 u. 8. Thiuramabnahme (I), Dithiocarbabinatzunahme (II) und Aufnahme gebundenen Schwefels (III) mit der Reaktionszeit bei der Vulkanisation von Naturkautschuk mit Tetraäthylthiuramdisulfid in Anwesenheit von Zinkoxyd bei verschiedenen Temperaturen

[1]) Für die Bereitstellung der Kieselsäuren und die Bestimmung ihrer spezifischen Oberflächen nach der Methode von *Brunauer, Emmett* u. *Teller* danken wir Herrn Dr. *H. Westlinning* (Degussa).

tiv studiert. Abb. 13 zeigt eine Reihe von Kurven der TD-Abnahme in der Auftragung nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung bei steigendem Gehalt der Kautschukmischungen an Aerosil 165. Man sieht, daß die Neigung der Geraden und damit die Geschwindigkeit der TD-Abnahme mit dem Aerosil-Gehalt zunimmt, d. h. es findet eine erhebliche Beschleunigung der Reaktion durch die Kieselsäure statt. Da nun TD-Abnahme und ZnDC-Bildung zwei aneinander gebundene Teilvorgänge der Thiuram-Vulkanisation sind (vgl. Abschn. II, A), nimmt es nicht Wunder, daß – wie aus Abb. 14 hervorgeht – die auch unter der Bedingung anwesenden Aerosils nach 1. Ordnung verlaufende Bildung des Zn-Dithiocarbamidates ebenfalls durch die hochdisperse Kieselsäure beschleunigt wird. Dabei muß erwähnt werden, daß der Grenzwert der ZnDC-Bildung etwas größer als 66,6 Mol% des vorgelegten TÄTD gefunden wird. Doch ist die Abweichung von einem Zweidrittel-Umsatz des TÄTD nicht so groß, daß man daraus auf einen veränderten Chemismus schließen muß.

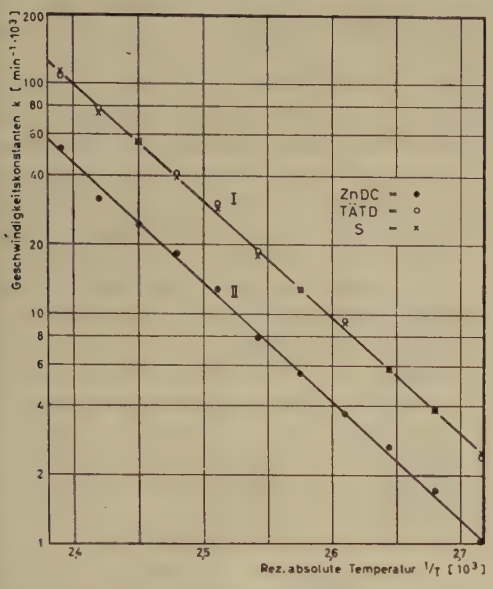


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Thiuramabnahme und der Aufnahme gebundenen Schwefels (I) sowie der Dithiocarbamidatbildung (II) (Vulkanisation von Naturkautschuk mit Tetraäthylthiuramdisulfid in Anwesenheit von Zinkoxyd)

Es ist nun sehr wesentlich für die hier herrschenden Verhältnisse, daß man bei Auftragen der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung (k_{TD} bzw. k_{DC}) über dem Aerosilgehalt Geraden erhält, was mit Abb. 15 demonstriert wird. Daraus scheint uns hervorzugehen, daß es sich bei der Thiuram-Vulkanisation in Gegenwart von fein verteilter Kieselsäure um einen heterogen-

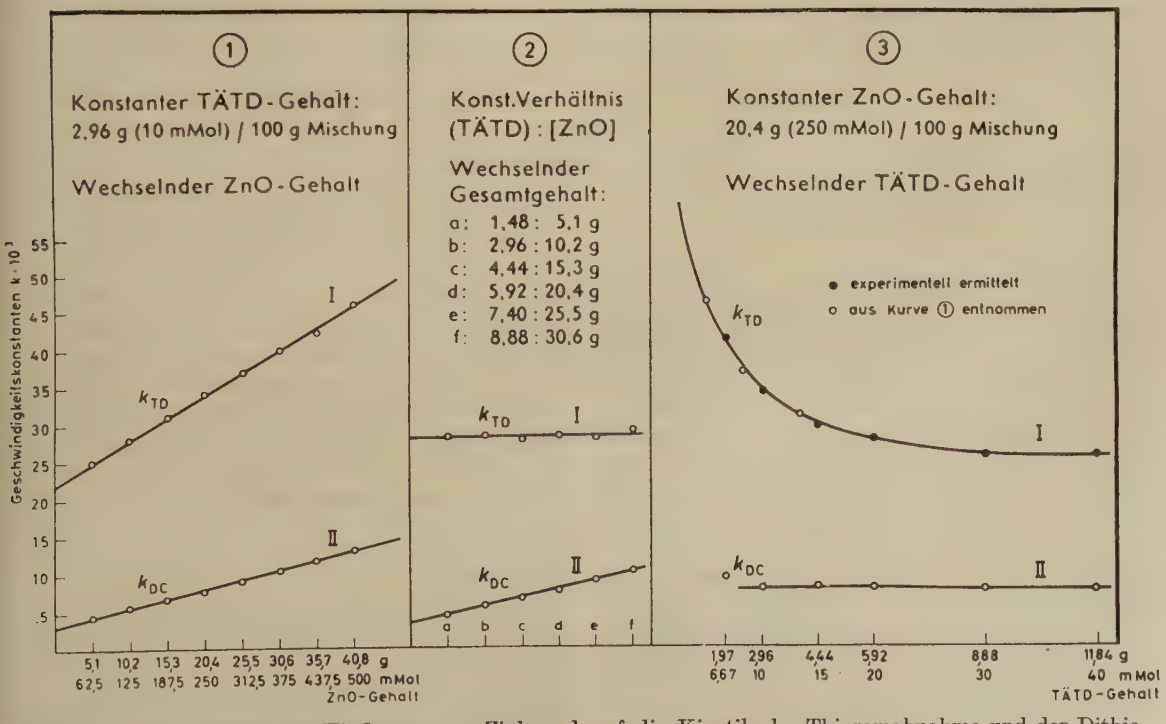


Abb. 10. Demonstration des Einflusses von Zinkoxyd auf die Kinetik der Thiuramabnahme und der Dithiocarbamidatbildung bei der Vulkanisation von Perbunan mit Tetraäthylthiuramdisulfid

katalytisch verlaufenden Vorgang handelt. Die außerordentliche Erhöhung der Geschwindigkeit der Vulkanisation durch die Kieselsäure ist aus dem Diagramm abzulesen. Z. B. nimmt die Geschwindigkeitskonstante der ZnDC-Bildung bei einem Zusatz von 40 g Aerosil 165 von $10{,}6 \cdot 10^{-3}$ auf $300 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} zu, d. h. um mehr als eine Zehnerpotenz. Entsprechendes gilt für die Abnahme der Konzentration des TÄTD.

Bekanntlich ist bei einer echten heterogenen Katalyse die Geschwindigkeit der in Frage stehenden Reaktion eine Funktion

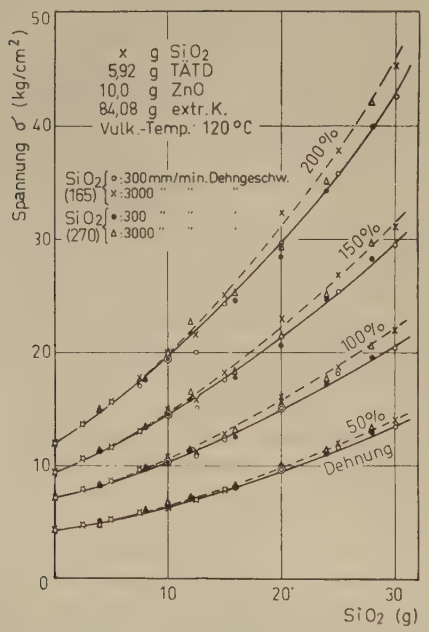


Abb. 11. Anstieg der Spannungswerte bei verschiedenen Dehnungen mit dem Aerosilgehalt bei der Vulkanisation von Naturkautschuk mit Tetraäthylthiuramdisulfid in Anwesenheit von Zinkoxyd

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 16 graphisch dargestellt (Ordinate: Geschwindigkeitskonstante der ZnDC-Bildung k_{DC}; Abszisse: Zusatz an Aerosil in g). Man sieht nun, daß der Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten mit dem Gewichtszusatz an Aerosil um so steiler ist, je größer die spezifische Oberfläche des Aerosils ist. Das durfte auch erwartet werden; denn wenn die durch Aerosil beschleunigte Thiuram-Vulkanisation als eine heterogene Katalyse aufgefaßt werden darf, dann muß die Geschwindigkeitserhöhung mit der Oberflächenentwicklung des Katalysators zunehmen. Tatsächlich läßt sich nun die Beschränkung der Wirkung einer Kieselsäure auf die von ihr entwickelte Oberfläche noch besser nachweisen, wenn man – wie in Abb. 17 geschehen – den Zusatz der einzelnen Aerosil-

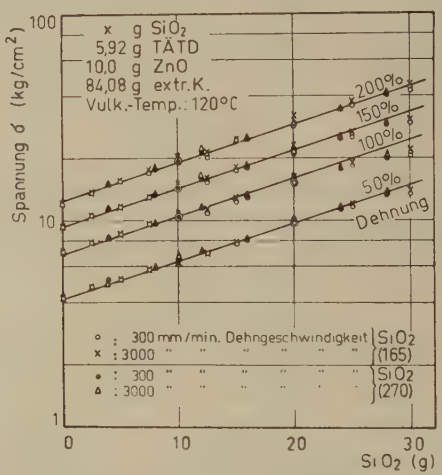


Abb. 12. Demonstration der exponentiellen Zunahme der Spannungswerte mit dem Aerosilzusatz bei der Vulkanisation von Naturkautschuk mit Tetraäthylthiuramdisulfid in Anwesenheit von Zinkoxyd

der von der vorgelegten Menge des Katalysators entwickelten Oberfläche. Daher sollte man auch im vorliegenden Falle erwarten, daß – falls nichts anderes vorliegt, als eine Katalyse – die Erhöhung der Geschwindigkeit von TD-Abnahme und ZnDC-Bildung ausschließlich von der Oberfläche des Aerosils abhängt und von der speziellen Natur der Aerosilpräparate unabhängig ist. Daher war es von Interesse zu prüfen, welche Ergebnisse man bei Verwendung der Aerosile noch größerer spezifischer Oberfläche (270 bzw. 380 m^2/g) erhält. Bei derartigen Untersuchungen beschränkten wir uns auf Messungen der ZnDC-Bildung, da angenommen werden darf, daß sich die TD-Abnahme (vgl. Abb. 15) entsprechend verhalten wird.

präparate in m^2 ausdrückt. Dann nämlich fallen die beim Arbeiten mit den verschiedenen Kieselsäuren erhaltenen Ergebnisse auf einer einzigen Geraden zusammen. Die heterogen-katalytische Natur der Thiuram-Vulkanisation bei Anwesenheit von Kieselsäure dürfte durch kein anderes Experiment besser unter Beweis gestellt werden können wie durch das mit Abb. 17 veranschaulichte; und an und für sich sollte es sogar möglich sein, die spezifische Oberfläche von Aerosilpräparaten an Hand deren katalytischer Aktivität bei der Thiuram-Vulkanisation abzuschätzen, wobei man sich einer Eichkurve von der Art der mit Abb. 17 vorgeführten bedienen kann. Nach den obigen Ausführungen übersieht man leicht, wie man dabei vorgehen kann.

Wie man sich die Katalyse in Einzelheiten vorzustellen hat, dürfte erst ganz klar werden, wenn man die Verhältnisse unter veränderten Bedingungen insbesondere der Konzentration des Thiuramdisulfides untersucht haben wird; denn es muß damit gerechnet werden, daß nicht nur das Thiuramdisulfid, sondern auch der Kautschuk aktiviert wird, dessen in Nachbarschaft der Doppelbindungen befindlichen Wasserstoffatome möglicherweise eine Beziehung zu den Sauerstoffionen des SiO_2 unterhalten.

In Anbetracht der so klaren Zusammenhänge zwischen der Geschwindigkeit der bei der Thiuram-Vulkanisation ablaufenden Teilvorgänge und dem Zusatz des Aerosils sowie dessen spezifischer Oberfläche konnte man erwarten, daß sich der Einfluß der sog. „Verteiler" (höher siedende, kapillaraktive Stoffe, wie z. B. Alkohole und Amine) auf die Herstellung von Kautschukmischungen, die Füllstoffe enthalten, in der Kinetik der Thiuram-Vulkanisation ausdrücken würde. Die diesbezüglich herrschenden Verhältnisse untersuchten wir am Beispiel der Thiuram-Vulkanisation unter der Bedingung konstanter TÄTD-Konzentration sowie bei konstantem ZnO- und Aerosilgehalt, jedoch bei steigendem Zusatz an Glycol. Die Mischungen enthielten 2,96 g TÄTD, 5,0 g ZnO und x g Glycol in 100 g; außerdem wurde in jedem Falle die konstante Menge von 10 g Aerosil 165 zugesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug wiederum 120° C.

Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 18 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung von Thiuram-Abnahme und Dithiocarbamidatbildung (Ordinate) zunächst linear mit dem Glycolgehalt (Abszisse) abfallen, um alsbald nach scharfer Krümmung der Kurven praktisch konstant, d. h. unabhängig von der Konzentration des Glycols zu werden. Glycol „vergiftet" also den Katalysator; und das kann man verstehen, wenn man sich erinnert, daß Alkohole von fein verteilter Kieselsäure stark sorbiert werden, wie u. a. von *W. Stöber* (12) in eingehenden Untersuchungen nachgewiesen wurde. Insbesondere machte er wahrscheinlich, daß auf der Oberfläche entweder Estergruppen (Chemosorption) oder aber Wasserstoffbrückenbindungen aufgerichtet werden. Diesen zweifelsohne zutreffenden Vorstellungen zufolge dürfen wir annehmen, daß die Aerosilpartikeln sich nach Maßgabe der Glycolkonzentration teilweise und endlich auch praktisch vollkommen mit einem Film von Glycolmolekeln umgeben, den man sich – da die OH-Gruppen gegen die Oberfläche der Kieselsäure gerichtet sind – als eine Schicht von Methylengruppen vorstellen darf. Es ist klar, daß die Partikeln auf diese Weise mit dem Kautschuk verträglicher werden und in ihm auch leichter dispergierbar sind. Indessen erklärt diese Vorstellung auch, warum die katalytische Aktivität des Katalysators um so mehr deprimiert wird, je mehr Glycol den Mischungen einverleibt wird; der Anteil der Oberfläche, der für die Katalyse zur Verfügung steht, wird um so kleiner, je mehr Methylengruppen sich auf der Oberfläche befinden und den Zutritt der Reaktanten zu ihr verhindern.

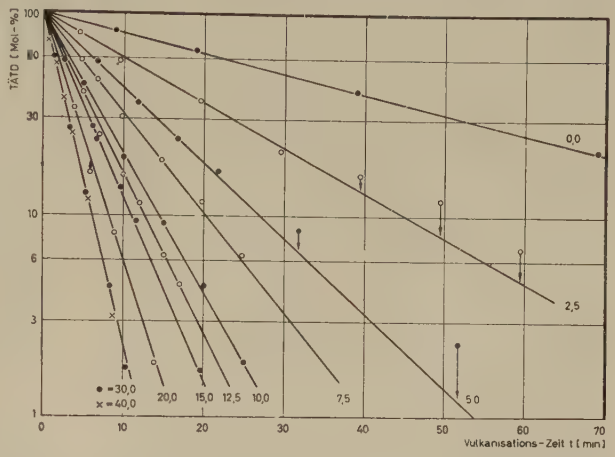


Abb. 13. Thiuramdisulfid-Abnahme in der Auftragung nach 1. Ordnung bei der Vulkanisation von 92,04 g Naturkautschuk durch 2,96 g TÄTD in Anwesenheit von 5 g ZnO und x g Aerosil (spez. Oberfläche 165 m²/g). $x = 2{,}5$; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 20,0; 30,0 und 40,0 (Vulkanisations-Temperatur 120° C)

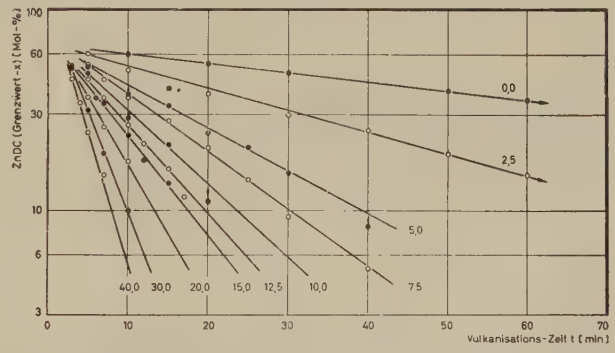


Abb. 14. Zinkdithiocarbamidat-Bildung in der Auftragung nach 1. Ordnung bei der Vulkanisation von 92,04 g Naturkautschuk durch 2,96 g TÄTD in Anwesenheit von 5 g ZnO und x g Aerosil (spez. Oberfläche 165 m²/g). $x = 2{,}5$; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 20,0; 30,0 und 40,0 (Vulkanisationstemperatur 120° C)

Abschließend möge einiges zur Kinetik der Vernetzungsreaktion selber gesagt werden, wie sie z. B. an Hand der zeitlichen Änderung der reziproken Gleichgewichtsquellung (Benzol) gemessen werden kann. Mit Abb. 11 und 12 wurde bereits gezeigt, daß die Spannungswerte völlig ausreagierter Thiuram-Vulkanisate mit dem Aerosilzusatz zunehmen. Daraus muß man schließen, daß gewisse Wechselwirkungen zwischen Kautschuk und der

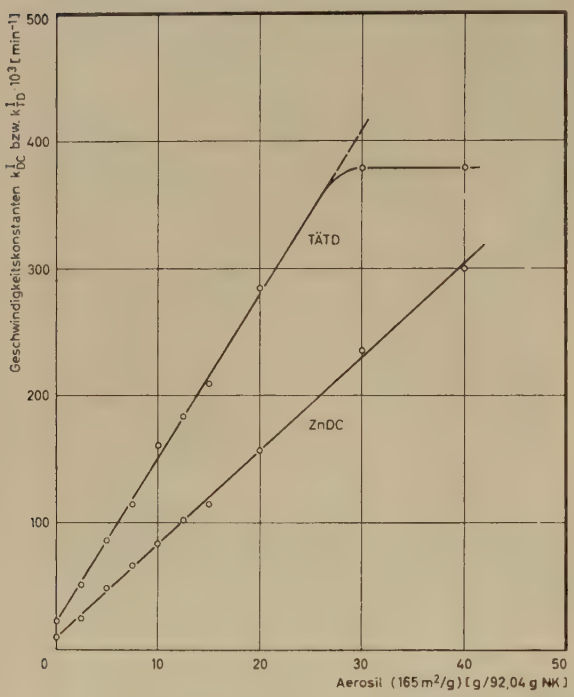


Abb. 15. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Thiuramabnahme k_{TD} und der Dithiocarbamidatbildung k_{DC} von der zugesetzten Aerosilmenge (spez. Oberfläche 165 m²/g) bei der Vulkanisation von 92,04 g Naturkautschuk durch 2,96 g TÄTD in Anwesenheit von 5 g ZnO (Vulkanisationstemperatur 120° C)

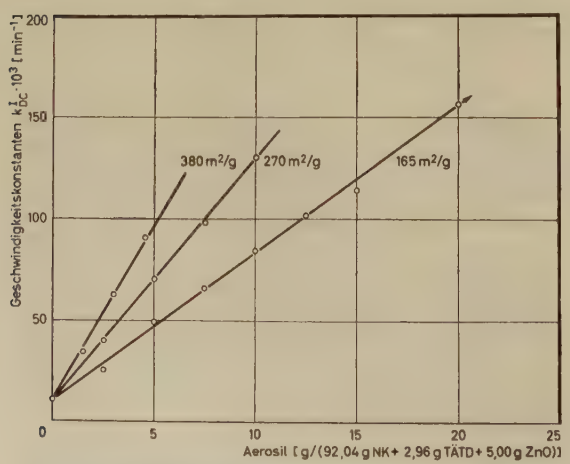


Abb. 16. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Dithiocarbamidatbildung k_{DC} von der zugesetzten Aerosilmenge verschiedener spezifischer Oberfläche bei der Vulkanisation von 92,04 g Naturkautschuk durch 2,96 g TÄTD in Anwesenheit von 5 g ZnO (Vulkanisationstemperatur 120° C)

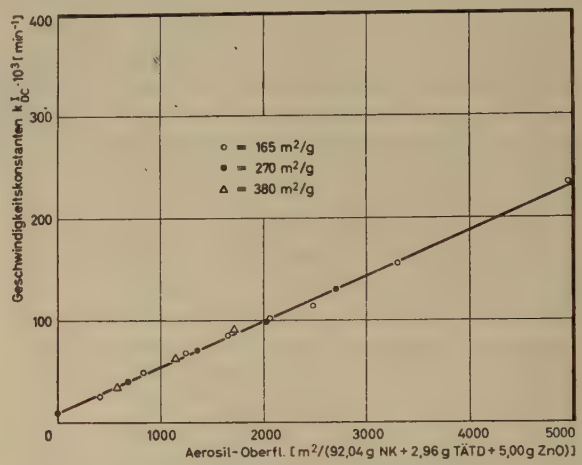


Abb. 17. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Dithiocarbamidatbildung k_{DC} von der Oberfläche des zugesetzten Aerosil bei der Vulkanisation von 92,04 g Naturkautschuk durch 2,96 g TÄTD in Anwesenheit von 5 g ZnO (Vulkanisationstemperatur 120° C)

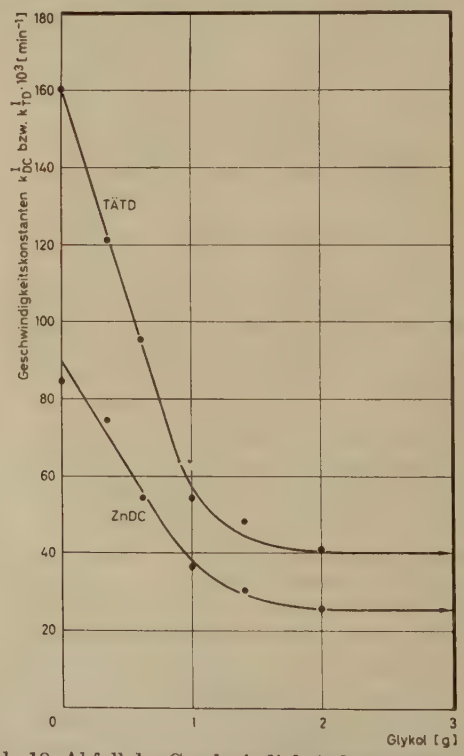


Abb. 18. Abfall der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Dithiocarbamidatbildung k_{DC} und der Thiuramabnahme k_{TD} mit dem Glycolgehalt bei der Vulkanisation von 92,04 g Naturkautschuk durch 2,96 g TÄTD in Anwesenheit von 5 g ZnO und 10 g Aerosil mit der spezifischen Oberfläche 165 m²/g (Vulkanisationstemperatur 120° C)

Aerosiloberfläche stattfinden. Doch drückt sich das in den Grenzwerten der Gleichgewichtsquellung nicht aus, diese sind vielmehr vom Aerosilgehalt praktisch unabhängig und gleich der Grenzgleichgewichtsquellung von Thiuram-Vulkanisaten, die man bei einer Vulkanisation ohne Kieselsäurezusatz erhält. Es ergibt sich daraus, daß die die Spannungswerte erhöhende Wirkung der Kieselsäure nicht auf eine Vermehrung hauptvalenter Vernetzungsstellen zurückzuführen ist. Die in dem Gang der Spannungswerte mit dem Kieselsäuregehalt sich ausdrückenden Wechselwirkungen der Kieselsäureoberfläche mit den Struktureinheiten des Kautschuks werden daher nur das Ergebnis schwächerer Bindungen sein können, die im Quellversuch durch das Lösungsmittel Benzol bereits wieder gelöst werden. Indessen sei darauf aufmerksam gemacht, daß Kautschuk, alleine mit Aerosil auf höhere Temperaturen erhitzt (keine anderweitigen Zusätze!), seine Löslichkeit in Benzol praktisch vollkommen verliert. Das deutet auf die Aufrichtung einer gewissen Anzahl hauptvalenter Vernetzungsstellen hin und wird die Folge von Reaktionen der bei der Mastizierung des Kautschuks sich bildenden Polymerkettenradikale sein. Dieser Effekt ist aber offensichtlich so klein, daß er auf die Grenzgleichgewichtsquellung keinen Einfluß hat.

Die Kinetik der zeitlichen Änderung der reziproken Gleichgewichtsquellung 1/Q ist schwierig zu analysieren. Daß auch die durch sie gemessene Vernetzungsreaktion einer erheblichen Beschleunigung unterliegt, steht außer Zweifel, doch sind die Verhältnisse kaum erfaßbar. Eine Darstellung von Thiuram-Abnahme sowie Dithiocarbamidatbildung nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung ist bei Vulkanisationen in Anwesenheit größerer Zusätze an Aerosil nicht möglich. Einzig im Bereich noch kleiner Aerosilgehalte oder, wenn gleichzeitig Glycol zugegen ist, kann die Vernetzungsreaktion in größerem Umsatz als nach 1. Ordnung verlaufend angesehen werden. Im übrigen aber werden bei Auftragen der Versuchsergebnisse nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung *s*-förmig geschwungene Kurven erhalten, deren formal-kinetische Interpretierung zur Zeit noch ausgesetzt werden muß.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen der „reinen" und „beschleunigten" Thiuram-Vulkanisation wurden an Hand von graphischen Darstellungen erörtert. Es konnte gezeigt werden, daß der Zinkoxydgehalt einen erheblichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der bei der Vulkanisation ablaufenden Teilvorgänge, nämlich der Thiuramabnahme, der Dithiocarbamidatbildung sowie der Bindung von Schwefel durch den Kautschuk hat. Obwohl Zinkoxyd bei der Thiuramvulkanisation ein Reaktant ist, kann sein Einfluß auf die Geschwindigkeit auch als eine heterogene Katalyse angesehen werden. Die Vermutung, daß die Thiuramvulkanisation heterogen-katalytisch verläuft, erhält eine wesentliche Stütze durch Untersuchungen der Vulkanisation in Anwesenheit von Aerosil verschiedener spezifischer Oberfläche. Auch fein verteilte Kieselsäure übt eine außerordentliche Erhöhung der Geschwindigkeit auf Thiuramabnahme und Dithiocarbamidatbildung aus. In jedem Falle nehmen die Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung von Thiuramabnahme und Dithiocarbamidat-Bildung linear mit dem Gehalt der Kautschukmischung an Aerosil zu; und wenn man den Kieselsäuregehalt in m^2 ausdrückt, erkennt man, daß verschiedene Aerosilpräparate nur nach Maßgabe der von ihnen entwickelten Oberfläche katalytisch wirken. Die katalytische Wirkung kann durch Zusatz hinreichender Mengen an Glycol vernichtet werden. Das wird auf eine bevorzugte Adsorption des Glycols durch Aerosil erklärt, und man nimmt an, daß sich die Aerosilpartikeln mit einem Film von Glycolmolekeln umgeben, deren Methylengruppen gegen die Partikelumgebung gerichtet sind, so daß das Aerosil mit dem Kautschuk verträglicher und in ihm besser dispergierbar wird, indessen seine Oberfläche für die Reaktanten nicht mehr zugänglich ist. Mit Hilfe von Messungen der reziproken Gleichgewichtsquellung und der Spannungswerte ausreagierter Vulkanisate wurde wahrscheinlich gemacht, daß die durch hochdisperse Kieselsäure verursachte „Verstärkung" von Vulkanisaten wohl nur das Ergebnis der Aufrichtung relativ schwacher Bindungskräfte sein kann. Obwohl die Vernetzungsreaktion selber in kinetischer Hinsicht nicht gut übersehbar ist, läßt sich dennoch nachweisen, daß auch sie durch Aerosil beschleunigt wird.

Schrifttum

1) *Scheele, W.*, Kolloid-Z. **146**, 14–35 (1956).

2) Vgl. dazu *W. Scheele, O. Lorenz* u. *W. Dummer*, Kautschuk u. Gummi **7**, WT 273 (1954); ebenda **8**, WT 3–8 (1955) u. 27–31; *W. Scheele* u. *H.-E. Toussaint*, Kautschuk u. Gummi **9**, WT 149–53 (1956); ebenda **9**, WT. 243–47 (1956); *W. Scheele* u. *G. Bielstein*, Kautschuk u. Gummi **8**, WT 251–57 (1955); *W. Scheele* u. *H.-E. Toussaint*, Kautschuk u. Gummi **10**, WT 51–56 (1957); *O. Lorenz, W. Scheele* u. *W. Redetzky*, Kautschuk u. Gummi **9**, WT 269–72 (1956); *W. Scheele* u. *K.-H. Hillmer*, Kautschuk u. Gummi **12**, WT 1–4 (1959); *W. Scheele* u. *K. Hummel*, Kautschuk u. Gummi **11**, WT 267–72 (1958).

3) Vgl. dazu *W. Scheele* u. *O. Lorenz*, Kautschuk u. Gummi **8**, WT 85–90 (1955), sowie *G. Kemme*, Diss. (Hannover 1958).

4) Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit Messungen von *E. A. Hauser* u. *J. Brown* [Ind. Eng. Chem. **31**, 1225ff. (1939)].

5) Vgl. dazu *W. Scheele* u. *A. Franck*, Kautschuk u. Gummi **11**, WT 51–56 (1958).

6) *Bielstein, G.* u. *W. Scheele*, Kolloid-Z. **147**, 152–54 (1956).

7) Vgl. z. B. *E. M. Bevilacqua*, Rubber Chem. Techn. **32**, 721–38 (1959), sowie *D. Craig*, Rubber Chem. Technol. **29**, 944 (1956).

8) Vgl. dazu *W. Scheele* u. *P. Stange*, Kautschuk u. Gummi **9**, WT 110–113 (1956); *W. Scheele, H.-E. Toussaint* u. *P. Stange*, ebenda **10**, WT 109–15 (1957); *W. Scheele, G. Mau* u. *G. Kemme*, Kautschuk u. Gummi **12**, WT 33–36 (1959); *W. Scheele, G. Kemme* u. *G. Mau*, Kolloid-Z. **161**, 132–35 (1958); *G. Mau, W. Scheele* u.

G. Kemme, Kautschuk u. Gummi **12**, WT 320–25 (1959).
9) *Maximow, A.*, Caoutch. Guttapercha **18** (1921).
10) *Scheele, W., H. Grasemann* u. *G. Mau*, Kautschuk u. Gummi **10**, WT 241–50 (1957), sowie *W. Scheele, H. Grasemann, G. Mau* u. *P. Stange*, ebenda **11**, WT 23 bis 30 (1958).
11) Siehe z. B. *F. Endter*, Kautschuk u. Gummi **5**, WT 17–22 (1952); *F. Endter* u. *H. Westlinning*, Angew. Chem. **69**, 219–26 (1957).
12) *Stöber, W.*, Kolloid-Z. **145**, 17–46 (1956).

Diskussion

W. Noll (Leverkusen): Als funktionellen Gruppen in der hochdispersen Kieselsäure kommt vielleicht den Silanolgruppen eine Bedeutung in dem hier geschilderten – bisher im einzelnen unbekannten – Reaktionsgeschehen zu. Es dürfte daher interessant sein zu prüfen, inwieweit der Silanolgruppengehalt einen Einfluß hat, wozu sich andere Typen hochdisperser Kieselsäuren, insbesondere die aus wässerigen Lösungen gefällten, OH-reichen Produkte anbieten, deren OH-Gehalte nunmehr nach der auf dieser Tagung von uns vorgetragenen Methode bestimmbar sind.

Schlußwort *W. Scheele* (Hannover):

Wir haben bislang noch keine Untersuchungen über die in den von uns verwendeten Aerosilpräparaten vorhandenen Mengen an Silanolgruppen gemacht. Mit der Wirkungsweise gefällter Kieselsäuren vergleichbarer Oberfläche sind wir beschäftigt.

Nachträglich eingesandt:

Nach zur Zeit der Drucklegung vorliegenden Untersuchungen kann man sagen, daß gefällte Kieselsäuren die Thiuramvulkanisation nicht so stark beschleunigen wie entsprechende Aerosilpräparate.

Aus der Universität Andalas, Bukittinggi, Sumatra (Indonesien)

Über die Oberflächeneigenschaften des frischen und stabilisierten Latex

Von M. M. Samygin

Mit 3 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 4. November 1959)

Problemstellung

Es wurde die Oberflächenspannung verschiedener Latices bei verschiedenen Bedingungen gemessen, um die Rolle der Oberflächenerscheinungen bei der Latexkoagulation weiter zu erklären. Wir können Latex als ein System von drei verschiedenen Teilchenarten betrachten, und zwar:

1. der Emulsions- und Suspensionspartikeln der kautschuk- und nichtkautschukartigen Teilchen;
2. der kolloiden Partikeln von kautschuk- und nichtkautschukartigen Substanzen;
3. der echt gelösten Substanzen verschiedener Salze, zuckerartiger und anderer Verbindungen.

Latex ist eine biologische Flüssigkeit. Infolgedessen können die Eigenschaften und das Verhalten von Latex in vivo und vitro, wie bei den anderen biologischen Flüssigkeiten, sehr verschieden sein. Im Baum befinden sich alle drei obenerwähnten Systeme wahrscheinlich in einem dynamischen Gleichgewicht, was die normale Latexfunktion bedingt. Beim Ausfluß des Latex aus dem Baum entstehen verschiedene irreversible Prozesse, die schrittweise zu einer vollkommenen Koagulation führen.

Gegenwärtig ist die sog. bakterielle Theorie der Latexkoagulation am meisten verbreitet (1). Die Kautschukteilchen tragen eine schützende Proteinschicht an ihrer Oberfläche. Die Bakterien, besser gesagt die bakteriellen Enzyme, zerstören die schützende Proteinschicht, wodurch die Stabilität der Kautschuksuspension (Emulsion) herabgesenkt wird und die Koagulation eintritt. Daraus folgt, daß ein solcher Mechanismus der Latexkoagulation die Oberflächenerscheinungen außer acht läßt oder denselben nur eine untergeordnete Rolle zuschreibt.

Andererseits ist es sehr schwer, die Tatsache außer acht zu lassen, daß irreversible Prozesse in den biologischen Systemen immer nach der Einführung einer neuen Grenzfläche, und zwar der Grenzfläche mit der Luft auftreten. Es ist auch wichtig zu betonen, daß die Grenzfläche Latex–Luft eine besonders große Oberflächenspannung besitzt, die in keinem Verhältnis mit den gewöhnlich relativ kleinen Grenzflächenspannungen an den inneren Latextrennungsflächen (z. B. Kautschukteilchen-Serum; Lutioden-Serum, u. a.) steht. Die Existenz von Mikrotrennflächen mit kleiner Grenzflächenspannung ist für biologische Systeme üblich, was den Übergang von einer Phase in die andere erlaubt und verschiedene Lebensvorgänge erleichtert.

Um die Rolle der Einführung der Trennfläche Latex–Luft zu erklären, sind folgende Messungen der Oberflächenspannung an frischen sowie stabilisierten Latices unter ver-

schiedenen Bedingungen unternommen worden.

Experimenteller Teil

A. Funktion Oberflächenspannung–Zeit (σ, τ-Kurven)

Die Oberflächenspannung des Latex wurde unmittelbar im Baum (Hevea Brasilianis), also beim Ausfluß gemessen, und es wurden entsprechende σ, τ-Kurven vom Ausfluß bis zur vollkommenen Koagulation erhalten (σ = Oberflächenspannung; τ = Zeit). Es ist erlaubt anzunehmen, daß beim Ausfluß das im Baum existierende Gleichgewicht nur wenig gestört wird. Weiter kann sich σ-Latex wegen der beginnenden irreversiblen Prozesse verändern. Aus diesen Änderungen können wir unmittelbar über die im Latex ablaufenden Vorgänge urteilen.

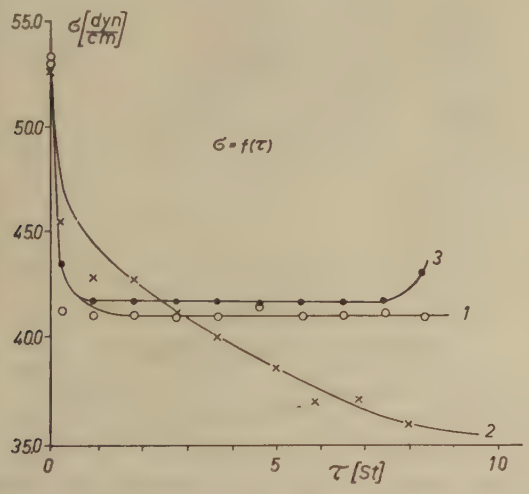


Abb. 1. Vgl. Text

In den ersten Minuten nach dem Ausfluß sinkt die Oberflächenspannung des Latex wesentlich ab, bleibt jedoch weiterhin bis zur Koagulation meistens konstant (Abb. 1, Kurve 1). Es ist überhaupt für alle biologische Flüssigkeiten charakteristisch, daß die Oberflächenspannung konstant bleibt. Nur in einigen Fällen sind relativ kleine Oberflächenspannungserniedrigungen beobachtet worden (Abb. 1, Kurve 2). In seltenen einzelnen Fällen haben die σ, τ-Kurven in der Nähe des Koagulationsgebiets ein Minimum gezeigt (Abb. 1, Kurve 3). Es ist schwer, die oben dargestellten andersartigen σ, τ-Kurven einfach durch schlechte Reproduzierbarkeit zu erklären. Die Messungen sind nach der Steighöhenmethode in frisch gezogenen Kapillaren durchgeführt worden.

Steighöhe in Kapillarröhren

Die Steighöhenmethode ist eine der genauesten und verbreitetsten Methoden, aber auch eine der schwersten für die praktische Durchführung. Es ist möglich, den Aufstieg entweder in den trockenen Kapillaren oder in Kapillarröhren, die vorher mit einem Lösungsmittel oder mit der untersuchten Lösung benetzt worden sind, zu messen. Die „trockenen" Kapillaren sind in Wirklichkeit nicht absolut trocken, weil sie gewöhnlich im offenen Zustand aufbewahrt werden. Auf den Wänden solcher Kapillaren sind atmosphärische, sowie Laboratoriumsgase und -dämpfe adsorbiert. Wir haben die entsprechenden Menisken bei großen Vergrößerungen mikroskopisch untersucht. In der trockenen Kapillare ist die Benetzungslinie nicht kreisförmig, sondern bildet eine zick-zack-artige Linie. Diese Zickzackform hängt wahrscheinlich von der Mikrostruktur der Glaswände ab. Der Aufstieg entlang der Kapillarwände ist nicht eine reguläre Gleitung der Benetzungsrandlinie nach oben, sondern eine sprungartige Bewegung verschiedener Teile des Meniskus.

In vorher benetzten Kapillaren hat die Benetzungslinie die Form des Kapillarquerschnitts. Der Aufstieg geht zuerst sehr rasch, dann sehr langsam. In 3–4 min hat die Aufstiegsgeschwindigkeit sich bis fast Null vermindert. Bei den Messungen in ein und derselben Kapillare (besonders bei physiologischen Flüssigkeiten) sind die Meßergebnisse in trockenen und in vorher benetzten Kapillaren schlecht reproduzierbar.

Bei den Messungen in ein und derselben Kapillare bereitet die Reinigung der Kapillare große Schwierigkeiten. Schon das Wasser zerstört das Glas und ruft die Bildung von Mikrostrukturen hervor. Noch stärker zerstören die Glaswände die konzentrierten Mineralsäuren und Permanganatlösungen, die für die Reinigung üblicherweise benutzt werden. Die Reinigung mit Hilfe verschiedener Lösungsmittel gibt keine Garantie, daß die monomolekularen Adsorptionsschichten der oberflächenaktiven Substanzen vollkommen entfernt werden. Thermische Reinigung ist meist nicht möglich.

Nach Reinigung und Benetzung der Kapillare kommt dem ersten σ-Wert die größte Sicherheit zu. Weitere Messungen liefern in der Regel kleinere σ-Werte. Manchmal ist die Steighöhe schlecht reproduzierbar und schwankt um eine mittlere Steighöhe. Die Reproduzierbarkeit für die Lösungen der oberflächenaktiven Stoffe ist meistens nicht hoch und für physiologische Flüssigkeiten fehlt sie überhaupt.

Einige der in der Literatur als exakt angesehenen Ergebnisse, die aus Messungen in nur einer Kapillare erhalten wurden, sind merkwürdig, wenn nicht zweifelhaft.

Wir haben daher die Oberflächenspannung nicht in einer, sondern jeweils in einer Serie von je 5 Kapillaren von verschiedenem Durchmesser gemessen. Die frischgezogene Kapillare wurde sofort beiderseits geschmolzen und im geschmolzenen Zustand im Exsikkator aufbewahrt. In der frischgezogenen Kapillare, sogar im trockenen Zustand, ist die Benetzungslinie meist eine kreisförmige Linie (Ausnahmen sind sehr selten). Die Meßergebnisse in der trockenen und benetzten Kapillare fallen meist zusammen. Dabei wurden die Meßwerte mit der Kapillare mit einem konstanten Produkt $h \cdot r = \text{const}$ benutzt, was eigentlich die Reproduzierbarkeit automatisch kontrolliert. Wenn im ganzen Satz dieses Produkt nicht konstant war, wurden die Messungen wiederholt. Bei einer solchen Methode ist die Meßgenauigkeit durch $h \cdot r = \text{const}$ definiert. Die vorgeschlagene Meßtechnik hat den wesentlichen Vorteil, daß sie die Möglichkeit, nur die absolut sicheren σ-Werte auszuwählen, gibt. Die erhaltenen Ergebnisse sind meistens etwas besser als in den üblichen durch-

schnittlichen Publikationen dieser Art, doch ist die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit, die für die Messungen der physiologischen Flüssigkeiten notwendig ist, noch nicht erreicht.

Wo es möglich war, wurden die Kapillarmessungen durch Messungen mit dem *DuNouy* Tensiometer kontrolliert.

Beide Methoden geben parallele Ergebnisse, nur sind bei der Aufstiegsmethode die σ-Werte immer etwas höher (bis 2–3 dyn/cm, manchmal bis 5,0 dyn/cm). Es ist leichter möglich, den verschiedenen σ,τ-Kurvenverlauf durch eine verschiedene Zusammensetzung und Konstitution verschiedener Latexarten zu erklären. Es wurden Latices aus verschiedenen Baumarten, manchmal sogar aus verwilderten Bäumen benutzt.

Tabelle 1

τ	σ_1	σ_2	σ_3	Anmerkungen
0,00	53,6	53,4	53,2	Frischer Latex
15 min	43,8	41,2	45,5	t ° C = 27° C
1 St	42,0	41,0	42,8	Trocken
2 St	42,0	41,2	42,8	
3 St	42,0	41,2	41,4	
4 St	42,0	41,2	40,2	
5 St	41,8	42,0	38,4	
6 St	42,2	41,2	36,5	
7 St	42,0	41,4	36,8	
8 St	41,7	41,5	35,5	
9 St	42,0	41,5	35,5	
10 St	43,5			Vollkommene Koagulation

Tabelle 2

DRC ·/.	σ Kapill	σ Du Nouy
0,10	72,8	73,3
1%	43,7	41,5
5%	42,0	41,5
10%	42,0	41,6
20%	42,0	41,2
25%	42,0	41,6
30%	42,0	41,2
35%	42,0	41,2
45%	42,1	41,5
50%	42,0	41,6
55%	42,1	41,3
60%	42,0	41,2

B. Funktion Oberflächenspannung–Konzentration (σ, c-Kurven)

Um über die Oberflächenaktivität des Latex an der Grenzfläche Luft–Wasser zu urteilen, wurden σ-Messungen bei verschiedenen Verdünnungen unternommen und entsprechende σ, c-Kurven erhalten. Es wurde festgestellt, daß Latex eine sehr oberflächenaktive Flüssigkeit ist. Eine 1%ige Lösung (umgerechnet auf DRC = Dry Rubber Content) zeigt schon eine Oberflächenspannungserniedrigung bis auf 43 bis 45 dyn/cm. Eine höhere Konzentration ruft nur noch eine kleine σ-Erniedrigung hervor (Abb. 2). Die Oberflächenaktivität des Latex ist sehr ähnlich zur Oberflächenaktivität des Blutes, aber etwas kleiner als die Oberflächenaktivität von Galle.

Im Gegensatz zu anderen Messungen wurde keine wesentliche Differenz zwischen σ vom frischen und stabilisierten Latex gefunden.

Diskussion

Es gibt keine einheitliche Vorstellung über die Struktur der Oberflächenschicht der Kautschukteilchen. Früher wurde angenommen, daß die Kautschukteilchen mit einer Proteinschutzschicht stabilisiert werden und daß Lecithin als schützende Substanz nur eine sehr geringe Rolle spielt (2). *De Vries* (3) vermutete als erster, daß neben Proteinen die Lipide eine wesentliche Rolle bei der

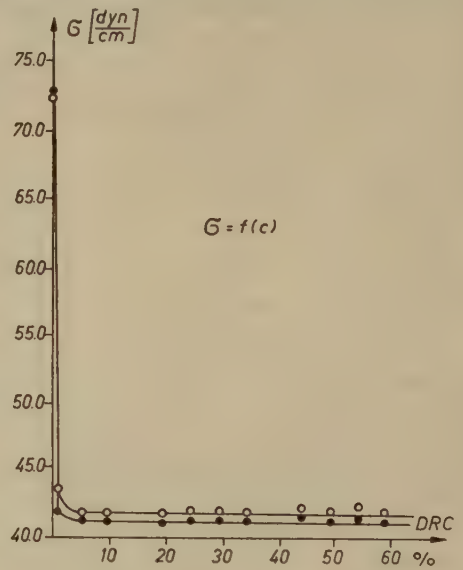


Abb. 2. Vgl. Text

Koagulation des Latex spielen. *Benmer-Nieuwland* (4) war der Meinung, daß für die Stabilisation des Kautschuks nur die Lipide verantwortlich sind. Seiner Konzeption nach befinden sich die Proteine nur im Serum und keineswegs in der Oberflächenschicht der Kautschukteilchen. *Cockbain* (5) nimmt eine sehr komplizierte, sozusagen „dreistöckige" Struktur der Oberflächenschicht der Kautschukteilchen an: Innere Schutzschicht von Lipiden + Zwischenschicht von Proteinen + äußere Schutzschicht von Fettsäuren und Seifen. Diese Struktur ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. Das stabilisierende Lipid, für Latex hauptsächlich das Lecithin, orientiert sich mit seinen Hydroxylgruppen nach dem Serum. Weiter assoziieren sie sich mit den Oxy-Gruppen der Proteinschicht. Der Kohlenwasserstoffteil der Proteinmoleküle ist nach außen gerichtet und vereinigt sich mit dem der Fettsäuren und Seifen. Laut

solcher Struktur müßten die Kautschukteilchen hydrophil sein, was mit der Wirklichkeit nicht übereinstimmt. Die Kautschukteilchen zeigen gleichzeitig hydrophile und hydrophobe Eigenschaften. Es kann möglich sein, daß die Oberfläche der Kautschukteilchen unter Beobachtungsbedingungen heterogen ist und hydrophile sowie hydrophobe Flächenteile besitzt. Es wäre möglich, wenn die äußere Schutzschicht von oberflächenaktiven Säuren und Seifen die Oberfläche der Kautschukteilchen nicht voll bedeckt.

Abb. 3. Vgl. Text

Es wurde angenommen, daß zuerst die äußere Schutzschicht von oberflächenaktiven Substanzen verschwindet und danach die Zerstörung der Proteinschicht mit den bakteriellen Enzymen stattfindet.

Die bakterielle Theorie der Latexkoagulation enthält zwei wesentliche Schwierigkeiten: bis jetzt ist es noch nicht bewiesen, daß die Bakterien im Latex nur aus der Luft während des Latexausflusses oder der späteren Aufbewahrung erscheinen. Es kann auch möglich sein, daß manche Bakterien sich auch schon im Baum befinden. Die zweite Schwierigkeit besteht darin, daß es aus dem *Cockbain*schen Modell nicht klar wird, wie der Kontakt zwischen den aktiven enzymatischen Gruppen mit den Amino- und Oxygruppen in den Proteinmolekeln realisiert wird.

Es ist allgemein bekannt, daß die irreversiblen Vorgänge in biologischen Flüssigkeiten, darunter auch im Latex, nach dem Kontakt mit der Luft entstehen, aber der Mechanismus einer solchen Gleichgewichtsstörung ist bis jetzt ungeklärt. Auf Grund unserer Messungen der Oberflächenspannung des frischen Latex wurde das folgende Schema der Latexkoagulation vorgeschlagen.

Die Grenzfläche Latex–Luft besitzt einen bedeutend größeren *relativen* Oberflächenenergiegehalt als die innere Mikrotrennungsflächen des Latex: Kautschukteilchen-Serum und Lutoiden-Serum. Es ist allgemein bekannt, daß die inneren Trennungsflächen in den biologischen Flüssigkeiten nur kleine Grenzflächenspannungen besitzen, was den Übergang von einer Phase in die andere erleichtert. Wir dürfen dabei nicht vergessen, daß die Rede nicht um den gesamten Inhalt der Grenzflächenenergie an den Mikrotrennflächen geht, der natürlich wegen der sehr großen Teilchenoberfläche viel größer als der Oberflächenenergiegehalt an der Grenzfläche Latex–Luft sein muß, sondern um die Grenzflächenspannungsdifferenz an beiden Trennungsflächen. Es wurde angenommen, daß im Baum alle physikalisch-chemischen Systeme von Latex sich im Gleichgewicht befinden, was einer normalen physiologischen Latexfunktion im Baum entsprechen sollte. In solchem Zustand ist die Proteinschicht voll oder maximal mit den schützenden oberflächenaktiven Substanzen bedeckt. Als Resultat der Diffusion und der *Brown*schen Bewegung wird ein Teil der Kautschukteilchen in das Kraftfeld der Grenzfläche Latex–Luft gebracht, und das stärkere Kraftfeld Latex–Luft wird die oberflächenaktiven Substanzen von der äußeren Schicht der Kautschukteilchenoberfläche desorbieren. Die oberflächenaktiven Substanzen werden sich an der Grenzfläche Latex–Luft konzentrieren und die Oberflächenspannung an dieser Grenzfläche vermindern. was tatsächlich gemessen wird. Die Proteinschicht wird von der Schutzschicht der oberflächenaktiven Substanzen freigemacht und der Kontakt der aktiven enzymatischen Gruppen mit den Amino- und Oxygruppen der Proteine dadurch ermöglicht. Nach der Desorption der oberflächenaktiven Substanzen von der äußeren Schicht kommt die zweite Phase der Latexkoagulation, und zwar die Zerstörung der Proteinschicht bei bakteriellen Enzymen. Während dieses Zeitabschnitts bleibt die Oberflächenspannung an der Grenze Latex-Luft konstant, wobei die mechanischen Volumeneigenschaften sich ändern. Die Viskosität wächst, die Flokkulation fängt an, die inneren Strukturen entwickeln sich und endlich kommt eine Erstarrung des Latex in ein Gel zustande.

Es ist wichtig zu bemerken, daß der vorgeschlagene Mechanismus nur ein allgemeines Schema darstellt. Es ist höchstwahrscheinlich, daß der Mechanismus der Latexkoagulation nicht einheitlich ist und von der Größe und Gestalt der Latexteilchen abhängt. Z. B. spielt für kleine sphärische Latexteilchen der Oberflächenmechanismus eine größere Rolle als für die großen Latexteilchen nichtsphärischer Gestalt. Die Abweichung von der sphärischen Gestalt bedeutet die Anwesenheit der Formelastizität in der Oberflächenschicht. Für die Koagulation solcher Teilchen sind die mechanischen Eigenschaften der Oberflächenschicht mehr als die Oberflächeneigenschaften verantwortlich.

Zusammenfassung

In der vorgeschlagenen Mitteilung sind die σ, τ- und σ, c-Kurven erhalten, wo σ = Oberflächenspannung an der Grenze Latex–Luft; τ = Zeit; c = Konzentration bedeuten. Die Kapillar-Steighöhenmethode wurde für die Latexmessungen im Baum beim Latexausfluß angewandt und wesentlich verbessert. Eine Hypothese der Latexkoagulation auf Grund der Änderung seiner Oberflächeneigenschaften wird vorgeschlagen.

Schrifttum

1) *Resing, W. L.*, Diss. (Bogor 1953).
2) Mitteilung Nr. 194 der Rubber Stichting, Delft (Holland) Dr. *G. M. Kraya* aus „Kautschuk u. Gummi" **1952**, Nr. 7.
3) *De Vries*, Cit. nach *W. L. Resing*, Diss. (Bogor 1953).
4) *Benmer-Nieuwland*, Cit. nach *W. L. Resing*, Diss. (Bogor 1953).
5) *Cockbain*, Cit. nach *W. L. Resing*, Diss. (Bogor 1953).

Diskussion

S. A. Troelstra (Eindhoven): Ich möchte bemerken, daß die neugeformte Oberfläche Latex–Luft doch wohl klein sei im Vergleich mit der inneren Oberfläche des Latex, d. h. mit der Oberfläche der Teilchen, so daß sich eine wesentliche Desorption oberflächenaktiver Stoffe aus diesem Grunde nicht erwarten läßt.

H. Erbring (Köln): Halten Sie die Möglichkeit der Herausbildung eines mechanisch mehr oder weniger festen bzw. elastischen Films an der Grenzfläche flüssig/gasförmig für ausgeschlossen, insbesondere bei Steighöhenmessungen?

W. Dierichs (Düsseldorf): Lassen sich aus den Ausführungen Schlüsse zur Stabilisierung von Latex ziehen? Wenn die Desorption von oberflächenaktiven Stoffen beim Latexteilchen eine Vorstufe der Koagulation darstellt, sollte man durch Zugabe oberflächenaktiver Stoffe eine Stabilisierung des Latex erreichen?

J. L. v. Eichborn (Bonn): Der Hinweis, daß verhältnismäßig langsame, von Diffusionsgeschwindigkeit translatorischer Art, aber auch noch rotarischer Art (Orientierung langkettiger Moleküle) abhängige Einstellungen der Gleichgewichtszusammensetzung der Oberfläche flüssig/gasförmig die Oberflächentension dieser Oberfläche zeitlich verändern, läßt daran erinnern, daß die u. a. von *Addinson* u. *Hutchibson*, sowie in Frankreich von *Abribat, Dognon* u. Mitarb. und von *Guastalla* zu neuer Anwendung gelangte Tauchplatten-Zug-Methode nach *Wilhelmi* für derartige Messungen zeitlicher Änderungen der Oberflächentension den großen Vorteil kontinuierlicher Messung bietet. In Frankreich wurde das von *Abribat, Dognon* und Mitarb. entwickelte Meßgerät mit elektrischer Kraftmessung bis zu einem käuflichen Gerät weiterentwickelt (Fa. Prolabo).

F. H. Müller (Marburg) (schriftlich mitgeteilt): Der Latex ist hinsichtlich seiner Oberflächenspannung nicht einfach zu diskutieren, da er Proteine enthält, die leicht einer Oberflächendenaturierung unterliegen. Derartige Denaturierungen beeinträchtigen aber in bekannter Weise die Oberflächenspannung in erheblichem und vielfach unkontrollierbarem Maße.

Eine Verbindung zwischen aufgestellter Theorie und Experiment – d. h. zwischen Koagulation und Oberflächenspannungserniedrigung – kann daher solange nicht bestehen, als nicht bekannt ist, wie sich das Latexserum verhält. (Hierunter soll das Dispersionsmittel *ohne* Kautschukteilchen verstanden werden). Erst die *Unterschiede* zwischen dem Verhalten *dieser* Flüssigkeit und dem nativen Latex könnten zu solchen Schlüssen führen, wie sie der Verfasser gezogen hat, wobei auch dann noch die theoretischen Zusammenhänge nicht ohne weiteres überzeugen können.

Schlußwort *M. M. Samygin* (Bukittinggi):

Zu Herrn *E. Troelstra* (Eindhoven): Die Desorption von oberflächenaktiven Stoffen ist nicht von dem absoluten Energiegehalt an der Trennfläche Latexteilchen-Serum abhängig, sondern von der Differenz der Grenzflächenkraftfelder an beiden Trennungsflächen (Latexteilchen-Serum und Latex-Luft).

Zu Herrn *H. Erbring* (Köln): Die Bildung der elastischen Häutchen an der Oberfläche Latex-Luft, z. B. Proteinhäutchen, ist wegen der Denaturierung der Proteine aus Serum möglich. In diesem Fall müßten wegen solcher Häutchenbildung die Meßwerte mit der Zeit abnehmen, was in unseren Versuchen nur sehr selten beobachtet wurde.

Zu Herrn *W. Dierichs* (Düsseldorf): Es ist wohl möglich, den Latex mit dem Zusatz der oberflächenaktiven Stoffe zu stabilisieren, was auch aus der Literatur bekannt ist. Es handelt sich aber nicht um beliebige oberflächenaktive Stoffe, sondern um oberflächenaktive Stoffe bestimmter Art, weil die Adsorption einen selektiven Charakter besitzt.

Zu Herrn *F. H. Müller* (Marburg): Siehe Bemerkung zur Frage von Herrn *H. Erbring*.

Aus dem Institut Pasteur, Paris (Frankreich)

Die Molekularassoziation zwischen Alkoholen und Fettsäuren in wäßrigen Phasen und das Solubilisierungsproblem

Von D. G. Dervichian

Mit 4 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 27. Januar 1960)

Im Jahre 1936 hat *Lawrence* (1) mit Hilfe von Seifenlösungen zwei verschiedene Solubilisationstypen definiert. Der eine Typus betrifft Kohlenwasserstoffe, d. h. Moleküle, die keine polare Gruppe besitzen; die solubilisierten Moleküle sind hier im Inneren der Seifenmizelle verborgen. Derartige Systeme sind von *Schulman* und seinen Mitarbeitern beschrieben worden (2).

Der andere Typus bezieht sich auch auf unlösliche Moleküle, welche jedoch eine polare Gruppe enthalten, z. B. Cholesterol. In diesem Falle assoziieren sich die amphiphilen Moleküle mit den Seifenmolekeln zu gemischten Mizellen. Derartige Systeme sind von verschiedenen Forschern untersucht worden (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9).

Carl Neuberg bezeichnet 1916 mit „Hydrotropie" (10) eine Eigenschaft verschiedener organischer Salze: nämlich diejenige, unlösliche oder schwerlösliche Stoffe in ihrer Gegenwart wasserlöslich werden zu lassen, z. B. Kohlenwasserstoffe, Fette, Farbstoffe und andere Körper.

1932 hat *Lindau* (11) mit Hilfe der Phasenregel bewiesen, daß die hydrotrope Substanz nur die Rolle einer dritten mischbaren Flüssigkeit spielt. Man weiß ja wohl, daß man zwei nicht mischbare Flüssigkeiten zur Mischung bringen kann mit Hilfe eines dritten gemeinsamen Lösungsmittels.

Ich möchte hier von einer Arbeit berichten, die den Unterschied hervorhebt zwischen einer einfachen ternären Auflösung und dem Vorgang, den man mit Assoziationssolubilisation bezeichnet.

Wir werden also die Phasendiagramme homologer ternärer Mischungen betrachten. Die drei in Betracht kommenden Substanzen seien Wasser, eine Seife mit variabler Kettenlänge und die verschiedenen Glieder der normalen Alkoholreihe. Unsere Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die Beschreibung der analytischen Methoden, der Phasenzusammensetzung, der Reinigung der Substanzen und anderer experimenteller Einzelheiten, siehe die Arbeit über Kaprat + Oktanol + Wasser (12).

Wenn man die Werte erhalten will, die dem Gleichgewichtszustand entsprechen, muß man die Gemische unbedingt in folgender Weise herstellen. Zuerst mischt man im gegebenen Verhältnis die zwei amphiphilen Körper (Seife und langkettiger Alkohol); und nachher fügt man die gegebene Wassermenge hinzu. Will man ganz sicher gehen, so wärmt man das wasserfreie Ausgangsgemisch an und setzt es dann der Einwirkung eines Schallvibrators aus. Wenn man in dieser Weise vorgeht, können sich die zwei amphiphilen Molekelarten assoziieren, sobald das Wasser in sie eindringt. Wollte man hingegen den langkettigen Alkohol der wässerigen Seifenlösung hinzufügen, so würde die geringe Wasserlöslichkeit des Alkohols ein Eindringen in die Seifenmizelle verzögern. Je länger die Alkoholkette ist, um so weniger löslich ist auch der Alkohol, und um so schwieriger ist es, den definitiven Gleichgewichtszustand zu erreichen. So erklären sich auch die relativ schwachen Solubilisationswerte verschiedener Autoren.

Man muß auch mit einem Überschuß an KOH arbeiten (5% mehr KOH, als dem theoretischen Wert entspricht), wenn man die Fettsäure neutralisieren will. Ohne diese Vorsichtsmaßnahme hydrolysiert sich die Seife in den Systemen mit schwacher Seifenkonzentration, so daß freie Fettsäure entsteht. In Gegenwart einer solchen Hydrolyse könnte das System dann drei amphiphile Bestandteile enthalten (Fettsäure, Seife und langkettiger Alkohol). In diesem Falle kann dann das Diagramm im mit „Wasser" bezeichneten Winkel (Abb. 3) eine Form annehmen, die dem echten ternären System aus Wasser + Seife + Alkohol nicht mehr entspricht.

Wenn wir die drei Körper in allen möglichen Verhältnissen mischen, dann erhalten

wir verschiedene Phasen. Neben der einfachen Auflösung von Alkohol in Wasser oder von Wasser in Alkohol zur isotropen Lösung bilden sich parakristalline Phasen – d. h. flüssigkristalline Phasen – und kristalline Phasen aus. In den letzteren kann die Konzentration des als wasserunlöslich betrachteten Körpers größer sein als diejenige in der isotropen Lösung.

Für jedes Diagramm haben wir eine große Anzahl von Mischungen verschiedener Zusammensetzung bereitet. Die Umrisse der Gebiete von 1, 2 oder 3 Phasen entsprechen den Analysenresultaten der Phasen im Gleichgewichtszustand und den Feststellungen unter dem Polarisationsmikroskop.

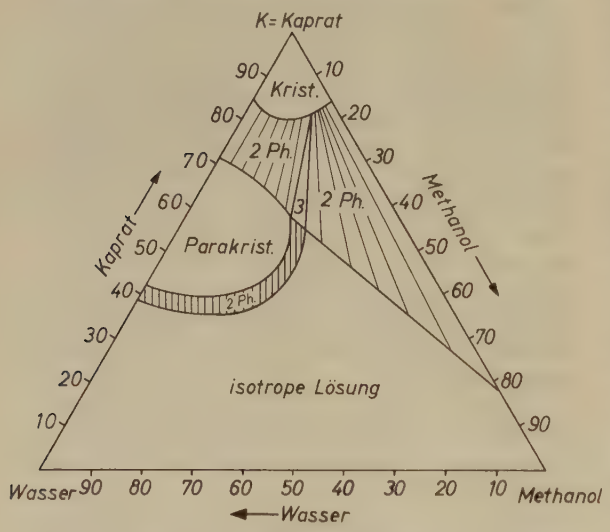


Abb. 1. System Kaliumkaprat + Methanol + Wasser bei 21–22°C. Die Zusammensetzung ist in Gesamtgewichtsprozenten angegeben

In dem ersten Diagramm (Abb. 1) sind Wasser und Methanol in jedem Verhältnis mischbar. Und bis zu einer gewissen Konzentration an Kaprat sind auch die Kapratlösung und das Methanol in jedem Verhältnis mischbar. Wenn die Seifenkonzentration zunimmt, beobachtet man, daß die bei Seifen wohlbekannte parakristalline Phase (für ungefähr 30% Wasser) bis zu 25% Methanol aufnehmen kann. Die kristalline Phase ihrerseits kann bis zu 15% Methanol aufnehmen.

In anderen Gebieten des Diagramms bilden sich Entmischungen, welche dem Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Phasen entsprechen. Es besteht also im Falle von Wasser, Seife und Methanol im isotropen Gebiet dasselbe Phänomen wie bei den gewöhnlichen ternären Systemen mit gemeinsamem Lösungsmittel.

Im zweiten Diagramm (Abb. 2) sind Wasser und Butanol nur teilweise mischbar. Bei gewissen Mischungsverhältnissen erscheinen infolgedessen zwei flüssige isotrope Phasen, die sich auch unter der Form einer wenig stabilen Emulsion zeigen können. Sobald aber die Konzentration der Seife ungefähr 3% erreicht, lösen sich Wasser und Butanol in jedem Verhältnis. In diesem Falle sieht man also deutlich die Auflösung, die durch ein gemeinsames Lösungsmittel hervorgerufen wird.

Wenn wir somit von einer 30%igen Seifenlösung ausgehen, dann können wir so viel Butanol auflösen, wie wir wollen. Wenn wir aber eine Mischung von Butanol und Seife als Ausgangspunkt wählen und ihr langsam immer mehr Wasser zusetzen, so erhalten wir zuerst ein Gleichgewicht zwischen 2 Phasen; sodann aber – sobald der Wassergehalt eine gegebene Konzentration erreicht – entsteht eine einzige Lösung. Man könnte sagen, daß das Wasser der Seife erlaubt, sich im Butanol zu lösen. Die anderen Gebiete des Diagramms können auf dieselbe Weise beschrieben werden.

Zur Bestimmung des dritten Diagramms (Abb. 3) sind wir von 64 Substanzmischungen ausgegangen, welche die drei Körper Wasser, Kaliumkaprat und Oktanol in verschiedenem quantitativen Verhältnis enthielten. Im Diagrammgebiet *RNO*, rechts unten, besteht Solubilisation des Wassers im Oktanol, hervorgerufen durch die Seife in der Mischung (und zwar bis zu 12% Wasser, statt nur bis zu 3% wie im Falle von reinem Wasser in Oktanol). Man könnte natürlich ebensogut sagen, daß sich – durch die Gegenwart von Wasser – 25% Seife in Oktanol lösen, während bei Zimmertemperatur Oktanol ohne Wasser nur 2,5% Kaliumkaprat zu lösen vermag.

Links unten im Diagramm, begrenzt durch die Gerade *WD*, befindet sich die isotrope Wasserphase, in der sich Oktanol mit Hilfe der Seife löst (und zwar bis etwa 8% Oktanol, statt nur einige tausendstel wie in reinem Wasser). Die Gerade *WD* hat eine ganz bestimmte Stellung im Diagramm. Bei der allergeringsten Änderung in der Mischung nach links kann nur noch eine einzige isotrope Phase bestehen; ändert man die Mischung um ein klein wenig nach rechts, so erscheinen Spuren der parakristallinenPhase.

Die Resultate in der Tabelle fassen die im Grenzgebiet der Auflösung des Oktanols in der isotropen Seifenlösung beobachteten Ergebnisse zusammen. Man sieht, wie genau die

Tabelle 1

Wasser / Was + Kap + Okt — Oktanol / Okt + Kap	60% Wasser	65% Wasser	70% Wasser	75% Wasser	80% Wasser	85% Wasser	90% Wasser	92,5% Wasser
20% Oktanol (I)	1 Phase (isotrop)	1 Phase (isotrop)	1 Phase (isotrop)		1 Phase (isotrop)		1 Phase (isotrop)	1 Phase (isotrop)
20% Oktanol (II)		1 Phase (isotrop)		1 Phase (isotrop)		1 Phase (isotrop)		
23,3% Oktanol		1 Phase (isotrop)		1 Phase (isotrop)		1 Phase (isotrop)		1 Phase (isotrop)
25% Oktanol	2 Phasen: $^7/_8$ isotrop. $^1/_8$ parakristallin				2 Phasen: isotrop und Spuren von flüssigen Kristallen		2 Phasen: isotrop und Spuren von flüssigen Kristallen	
26,6% Oktanol		2 Phasen: isotrop und parakristallin		2 Phasen: isotrop und parakristallin		2 Phasen: isotrop und parakristallin		

Stellung der Geraden *WD* festliegt. Wie groß auch immer die Wassermenge in den Mischungen sein mag, es bildet sich stets nur eine Phase aus, wenn das Verhältnis von Oktanol zu Kaprat gleich 23,3% zu 76,7% ist. Bei 25% Oktanol hingegen entstehen zwei Phasen. Aber mit 25% Oktanol ist man schon dem Grenzgebiet sehr nahe; denn die zweite parakristalline Phase besteht nur noch aus wenig doppeltbrechenden Teilchen, die auf der Oberfläche der Lösung schweben.

Man kann nicht behaupten, daß in den 23,3% Oktanol enthaltenden Gemischen das Gleichgewicht nicht erreicht sei; alle diese Gemische enthalten ja eine isotrope Phase. Das Gleichgewicht besteht ebenfalls in den Gemischen mit 25% Oktanol, in dem die zweite Phase (die parakristalline) nur als Spur neben einem großen Überschuß an isotroper Phase vorhanden ist. *WD* ist also die Solubilisationsgrenze des Oktanols in isotropen Kaliumkapratlösungen verschiedener Seifenkonzentration.

Wichtig ist, daß die extrapolierte Gerade *WD* die gegenüberliegende Seite bei 24% Oktanol und 76% Kaliumkaprat schneidet. Im dreiwinkligen Diagramm entsprechen ja alle Punkte der Geraden, die von der Spitze *W* des Dreiecks ausgehen, einer gegebenen Konzentration an Oktanol und an Kaliumkaprat, hier eben 24% und 76%, welches auch immer der Wassergehalt sein mag. Will man so die prozentuale Zusammensetzung für eine Molekel Oktanol und zwei Molekeln Kaliumkaprat bestimmen, so ergibt sich 23,7% Oktanol. Die Differenz zwischen 23,7% und 24% liegt in den Fehlergrenzen des Experiments.

Man kann also den Schluß ziehen, daß, bei jedwelcher Seifenkonzentration in der Wasserphase, die Mizellen des Lösung nie mehr als ein Molekül Oktanol für zwei Moleküle Seife enthalten können. Oberhalb von

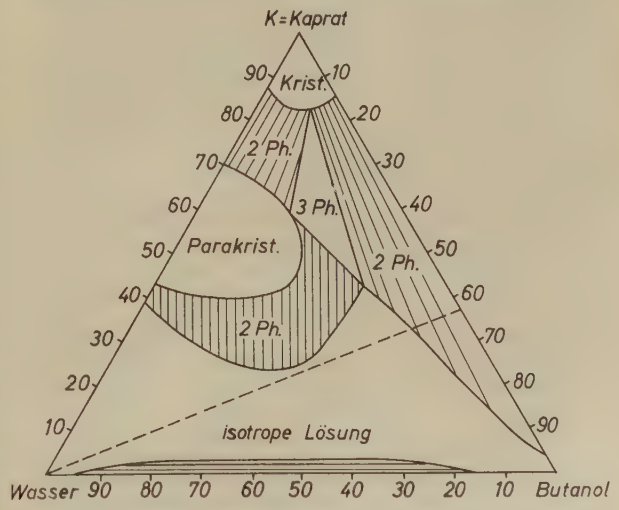


Abb. 2. System Kaliumkaprat + Butanol + Wasser bei 21–22° C

dieser Proportion (Gebiet *ADB*) assoziiert ein Teil Seife mit einer größeren Menge Oktanol, jedoch unter Abscheidung einer parakristallinen Wasserphase, deren Zusammensetzung durch die Grenze *D'B* angezeigt ist.

Wir haben dieselben Bestimmungen mit dem System Wasser + Oktanol + Kaliumlaurat ausgeführt. In dem Diagramm mit Laurat schneidet die Gerade *WD* wieder die gegenüberliegende Seite in einem Punkt, in dem eine Oktanolmolekel für zwei Kaliumlauratmolekeln dem theoretischen Wert entspricht.

Abb. 4 stammt aus einer Arbeit von *McBain* und *Stewart* (13) über die wässerigen Systeme *saurer* Seifen. In diesem Falle ist die unlösliche amphiphile Substanz – die die Rolle des Oktanols spielt – die Oleinsäure. Die Seife hierin ist Kaliumoleat. Das Wasser ist rechts eingetragen. Das Diagramm ist nicht vollständig, was die parakristallinen Phasen anbetrifft. Wichtig für uns ist hier wiederum die Tatsache, daß die Extrapolation der geraden Grenzlinie des Solubilisationsgebietes, in dem durch die Seife Oleinsäure in Überschuß ist, das Verhältnis von einer Oleinsäuremolekel zu zwei Molekeln Kaliumoleat ergibt. Es wäre doch sonderbar, wenn diese Proportion von einer Molekel für zwei Molekeln in drei verschiedenen besprochenen Systemen einem bloßen Zufall zuzuschreiben wäre.

Das Gesamtbild dieser Resultate zeigt deutlich, daß die Solubilisation durch molekulare Assoziation in einfachen molekularen Proportionen nur dann stattfindet, wenn die Ketten der zwei organischen Bestandteile eine ausreichende Länge haben, vermutlich eine Länge von 8 Kohlenstoffatomen oder mehr. Mit kürzeren Kettenlängen (Methanol, Butanol) nimmt natürlich die Löslichkeit bei Gegenwart einer Seife oder eines analogen Körpers ebenfalls zu. In diesem Falle spielen zweifellos auch Faktoren mit, welche mit dem molekularen Aufbau des Gesamtsystems zu tun haben. Aber damit ist man bereits in dem allgemeineren Problem der Auflösung durch ein Lösungsmittel. Mit den langen Ketten hingegen erhält man Solubilisation durch Assoziation mit amphiphilen Molekeln in Mizellen, die selbst im Wasser verstreut sind.

In Systemen höherer Konzentration, in denen parakristalline Phasen existieren können, besteht auch dieselbe Assoziation zwischen amphiphilen Molekeln, und zwar in jeder der zwei monomolekularen gerichteten Schichten, welche die parakristalline geschichtete Phase aufbauen. In einer früheren Arbeit (14, 15) haben wir eine größere Anzahl von amphiphilen Substanzpaaren in gegebenen einfachen Molekularverhältnissen untersucht, aber stets mit einer wasserlöslichen und einer wasserunlöslichen Substanz. Wir konnten zeigen, daß diese Mischungen im Wasser quellen und parakristalline Phasen bilden, welche verschiedenartig geformt sein können, z. B. als Myelinfiguren, *Friedel*sche Stäbchen, d. h. anisotrope Tropfen, Taktoide,

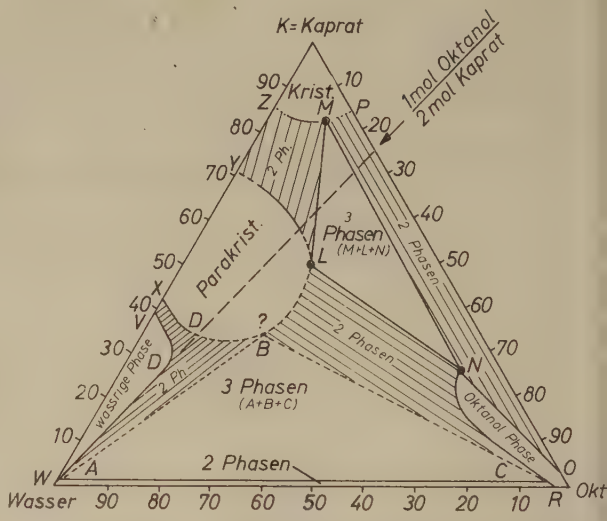


Abb. 3. System Kaliumkaprat + Oktanol + Wasser bei 21–22°C. Die Stellung der punktierten Grenzen ist wahrscheinlich

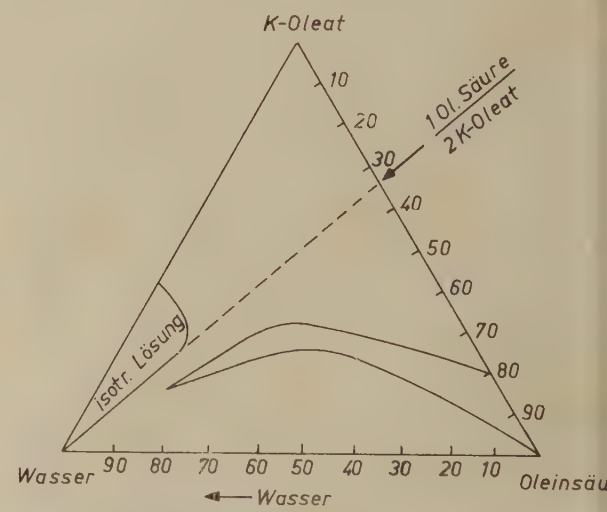


Abb. 4. System Kaliumoleat + Oleinsäure + Wasser (saure Seife). Nach einer Arbeit von *McBain* u. *Stewart* (13)

usw. Die einfachen Proportionen, in denen jedes amphiphile Substanzpaar gemischt werden muß, haben wir in einer parallelen Untersuchung derselben Substanzen bestimmt, mit Hilfe der Penetrationstechnik in monomolekularen Schichten von *Schulman* und *Rideal* (16). Auf diese Weise haben wir

in den stabilsten gemischten Schichten molekulare Verhältnisse gefunden, die durch Quellung in Wasser anisotrope Phasen bilden (17). Man kann dies als einen indirekten Beweis für die Beschaffenheit der anisotropen geschichteten Phasen ansehen, wenn man in Betracht zieht, daß die gemischte monomolekulare Schicht das aufbauende Element dieser Systeme ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit scheinen zu beweisen, daß in der isotropen Lösung die zwei amphiphilen Moleküle dieselbe Anordnung haben wie in der parakristallinen Phase, nämlich gerichtet, Seite an Seite. Im Falle der parakristallinen gemischten Phasen sowie in dem der verstreuten gemischten Mizellen wären also die einfachen molekularen Proportionen den symmetrischen Bedingungen zuzuschreiben, die in einem geordneten Netzaufbau der zwei verschiedenen Molekelarten bestehen.

Zusammenfassung

Wir haben ternäre Mischungen von Alkohol-Seife-Wasser untersucht, wobei wir die Länge der Alkohol- und der Fettsäure-Ketten variiert haben. So erhielten wir ternäre Diagramme, welche die Gebiete der verschiedenen Phasen und ihre Gleichgewichte zeigen. Diese vergleichenden Untersuchungen gestatten es, die Kettenlängen (Fettsäure oder Alkohol) zu bestimmen, bei denen das echte Phänomen der Solubilisation des Wassers im Alkohol oder des Alkohols im Wasser eintritt. Wir konnten feststellen, daß bei Kettenlängen oberhalb 8 C-Atomen in gemischten Mizellen ein genau definiertes Verhältnis von 1 Alkohol- auf 2 Seifenmoleküle zu finden ist. Diese Resultate werden mit früheren Arbeiten verglichen, welche molekulare Assoziation zwischen amphiphilen Körpern in wäßrigen, parakristallinen Phasen behandeln.

Schrifttum

1) *Lawrence, A. S. C.*, Trans. Faraday Soc. **33**, 815 (1937).

2) *Schulman, J. H.* u. *D. P. Riley*, J. Colloid Sci. **3**, 383 (1948). *Schulman, J. H.* u. *J. A. Friend*, J. Colloid Sci. **4**, 497 (1949).

3) *Lawrence, A. S. C.*, Trans. Faraday Soc. **33**, 325 (1937), *Hyde, A. J., D. M. Langbridge* u. *A. S. C. Lawrence*, Disc. Faraday Soc. **18**, 239 (1954).

4) *Dervichian, D. G.*, Trans. Faraday Soc. **42B**, 180 (1946).

5) *Winsor, P. A.*, Trans. Faraday Soc. **44**, 376 (1948).

6) *Harkins, W. D.* u. *J. Oppenheimer*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 808 (1949).

7) *Klevens, H. B.*, Chem. Rev. **47**, 1 (1950).

8) *Lumb, E. C.*, Trans. Faraday Soc. **47**, 1049 (1951).

9) *Ekwall, P., K. Passinen* u. *I. Danielsson*, Acta Acad. Aboensis **69**, 1 (1954). *Danielsson, I.* u. *P. Ekwall*, Acta Chem. Scan. **9**, 1661 (1955).

10) *Neuberg, C.*, Biochem. Zeit., **76**, 107 (1916).

11) *Lindau, G.*, Naturwiss. **20**, 396 (1932).

12) *Dervichian, D. G.*, Proc. 2nd. Int. Congress of Surface Activity, p. 327 (London 1957).

13) *McBain, J. W.* u. *A. Stewart*, J. Chem. Soc. London **1933**, 928.

14) *Dervichian, D. G.* u. *C. Magnant*, Bull. Soc. Chim. Biol. **28**, 419 (1946).

15) *Dervichian, D. G.* u. *C. Magnant*, C. R. Soc. Biol. **140**, 94 (1946).

16) *Schulman, J. H.* u. *E. Stenhagen*, Proc. Roy. Soc. B. **126**, 356 (1938).

17) *Dervichian, D. G.* u. *M. Joly*, Bull. Soc. Chim. Biol. **28**, 426 (1946).

Diskussion

O. Henning (Jena): Haben Sie auch versucht, in Ihren Zustandsdiagrammen ternärer Systeme an Stelle des Wassers eine andere Komponente, z. B. Kohlenwasserstoffe, zu benutzen (Systeme der Zusammensetzung Seife—Säuren—Kohlenwasserstoff)?

H. Erbring (Köln): Bei der Verteilungschromatographie (Säule oder Papier) spielt als Trennmittel das System Butanol—H_2O bzw. Säure eine von vielen Forschern bevorzugte Verwendung. Zweifellos wäre es interessant, für derartige Zwecke auch einmal ein System einzusetzen aus dem isotropen Gebiet Caprat—Butanol—Wasser, wodurch man erreichen könnte, daß während des Chromatographieverlaufes keine Entmischungen des zuvor genannten binären Systems Butanol/H_2O stattfinden, so daß gegebenenfalls bessere konstante R_F-Werte resultieren.

H. J. van den Berg (Eindhoven): Wie denken Sie sich die geometrische Anordnung der Moleküle bei den klaren Systemen, in denen amphipathische Moleküle in einem Verhältnis von 1:2 in den Seifenmizellen aufgenommen sind?

P. Ekwall (Åbo): 1. *Dervichians* Annahme eines konstanten Molenverhältnisses von 1 Mol Alkohol zu 2 Mol Seife in den Alkohol-Seifen-Mizellen verschiedener alkoholhaltiger, im Gleichgewicht mit ihren mesomorphen Phasen stehender Seifenlösungen erscheint mir nicht genügend begründet. In der Literatur finden sich nämlich viele Angaben sowohl über verschiedene Molenverhältnisse (5, 13, 14, 15) verschiedener Systeme wie über die Variation des Verhältnisses innerhalb desselben Systems.

Hier mag zuerst an die Angaben erinnert werden, die ich auf dem zweiten internationalen Kongreß über grenzflächenaktive Stoffe (1957) in London in einer Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von *Dervichian* gab (15). Zwischen CMC und der zweiten CMC erreicht das Molenverhältnis der Mischmizellen bei 40° C die maximalen Werte 0,23 Mol Dekanol/Mol Seife im Dekanol-Natriumoleatsystem, 0,28 Mol/Mol im Dekanol-Natriummyristatsystem, 0,36 Mol/Mol im Dekanol-Natriumlauratsystem, 0,41 Mol/Mol im Dekanol-Natriumkapratsystem sowie 0,41 Mol/Mol im Dekanol-Natriummyristylsulfatsystem und 0,9 Mol/Mol im Heptanol/Natriumkapratsystem. Im Dekanol-Natriumkaprylatsystem bei 20° C fanden wir das Molenverhältnis 0,60 Mol Dekanol/Mol Seife zwischen CMC und der zweiten CMC (d. h. einen etwas höheren Wert als den früher angegebenen vorläufigen Wert 0,55). In der Regel hat die oberhalb der zweiten CMC hinzukommende mizellare Substanz anfangs eine etwas größere Fähigkeit, Dekanol zu solubilisieren, als die Mizellen unterhalb der zweiten CMC: Das Molenverhältnis Dekanol/Seife steigt bei 40° C zu maximal 0,30 im Dekanol-Natriumoleatsystem, zu 0,34 im Dekanol-Natriummyristatsystem, zu 0,42 im Dekanol-Natriumlauratsystem, zu 0,46 im Dekanol-Natriumkapratsystem und zu 0,50 im Dekanol-Natriummyristylsulfatsystem. Bei höheren Seifenkonzentrationen pflegt diese Größe allmählich

wieder abzunehmen, was ich für die Dekanol-Natriummyristat-, Dekanol-Natriumoleat- und Dekanol-Natriummyristylsulfatsysteme gezeigt habe (5, 13, 14, 15). Im Dekanol-Natriumkaprylatsystem bei 20° C setzt diese Abnahme fast unmittelbar über der zweiten CMC ein.

Wie ich schon vor Jahren an mehreren Beispielen zeigen konnte (5, 13, 14, 15) und wie aus dem oben Gesagten sowie aus Abb. 1 meines heutigen Vortrags deutlich hervorgeht, steigen die Löslichkeitskurven mit konstanter Neigung von etwa CMC bis zur zweiten CMC hinauf an; oberhalb der zweiten CMC wird ihre Neigung eine andere und bleibt i. a. nicht konstant. Die Methode, das Molverhältnis zwischen Alkohol und Seife in der mizellaren Substanz durch eine einzige, bis zur gegenüberliegenden Seite des Dreieckdiagramms ausgezogene Tangente der Löslichkeitskurve zu bestimmen, kann deshalb kaum zu korrekten Resultaten führen. Noch unsicherer wird dieses Verfahren, wenn man die Tangente von der Wasserecke ausgehen läßt; die Löslichkeitskurve eines Alkohols, ebensowenig wie andere Solubilisierungskurven, fängt nämlich, wie ich schon vor Jahren an zahlreichen Beispielen gezeigt habe (2, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 15b), nicht von der Seifenkonzentration Null an, sondern sie tut dies erst oberhalb derjenigen Konzentration, in der die Aggregatbildung von Seife und Alkohol beginnt. In der Praxis bedeutet dies, das Emporsteigen setzt erst bei CMC der alkoholhaltigen Lösungen ein (mit anderen Worten in Natriumkaprylatlösungen erst bei etwa 4% und in Kaliumkapratlösungen erst bei etwa 2%). Bei dem kleinen Maßstab, in dem die Dreieckdiagramme gezeichnet wurden, kann jedoch durch die „Tangentenmethode" ein konstantes Molenverhältnis zwischen Alkohol und Seife in der mizellaren Substanz leicht vorgetäuscht werden.

Es verdient noch der Beachtung, daß die Löslichkeitskurve bei steigendem Salzzusatz immer weniger steil ansteigt und daß eine Temperaturerhöhung, wenigstens im Konzentrationsgebiet dicht oberhalb CMC, die entgegengesetzte Wirkung hat (14, 18).

Unsere Resultate gründen sich auf direkte Löslichkeitsbestimmungen, die in einigen Fällen sogar mit Hilfe dreier verschiedener experimenteller Methoden durchgeführt wurden. Die „Reaktion" zwischen Alkohol und mizellaren Seifenlösungen verläuft recht energisch, d. h. der Alkohol löst sich rasch auf, obwohl die Reaktion nur an der Oberfläche der Alkoholtröpfchen vor sich geht. In heterogenen Systemen, die mesomorphe Reaktionsprodukte enthalten, ist es erheblich schwieriger, das endgültige Gleichgewicht zu erreichen.

2. Ich möchte hier auf einen prinzipiell wichtigen Unterschied zwischen meinen und *Dervichians* Resultaten bezüglich der mesomorphen Phasen hinweisen, die in Systemen von längeren Paraffinkettenalkoholen, Seifen und Wasser auftreten. Während *Dervichian* im Oktanol- (C_8) Kaliumkaprat- (C_{10}) Wasser-System nur eine einzige mesomorphe Phase, und zwar oktanolhaltige Klumpseife, beobachtete, konnten wir im Dekanol(C_{10})-Natriumkaprylat(C_8)—Wasser-System außer der entsprechenden dekanolhaltigen Klumpseife noch mindestens vier weitere mesomorphe Phasen (A—D, B, C, F) nachweisen, und zwar auch solche, die sehr wasserreich sind. Schematisch hat man es in der Mitte des Dreieckdiagramms mit einem großen Bereich verschiedener mesomorpher Phasen, sowie mit zwischen diesen liegenden 2-Phasen- und 3-Phasengebieten zu tun; dieser Bereich aber streckt sich recht weit in Richtung der Wasserecke hinab.

Soweit wir feststellen konnten, verhalten sich die Systeme von Dekanol—Wasser—Natriumoleat, Dekanol—Wasser—Natriummyristat, Dekanol—Wasser—Natriumlaureat, Dekanol—Wasser—Natriumkaprat und von Dekanol—Wasser—Natriummyristylsulfat prinzipiell ähnlich, d. h. auch in ihnen treten außer der mesomorphen Klumpseife noch mesomorphe Phasen auf, die zur Mittelgruppe des Systems gehören (28). Soweit unsere Beobachtungen reichen, ist dies auch in oktanol- und heptanolhaltigen wäßrigen Natriumlauratsystemen der Fall (28). Diese Tatsache wird durch *Lumbs* Untersuchung von 1951 über das Oktanol—Kaliumkaptylat—Wasser-System gestützt (16). Auch *Lumbs* übrige Resultate sowie viele derer von *Lawrence* und Mitarb. (17, 26), ferner die von *Winsor* (27), deuten auf das allgemeine Vorkommen eines Gebietes mesomorpher Phasen in der Mitte des Dreieckdiagramms mehrerer ternärer Systeme amphiphiler Substanzen hin.

Ich vermute, die Ursache davon, daß *Dervichians* und unsere Resultate voneinander abweichen, ist in verschiedenartigen experimentellen Methoden zu suchen. Unserer Erfahrung nach genügt nämlich das 20–30 minutenlange Zentrifugieren in einem Zentrifugalfeld von 30000 *g* nicht zur Separation der verschiedenen Phasen.

J. L. von Eichborn (Bonn): Seifen sind ja von gewisser Kettenlänge ab auch in Kohlenwasserstoff-Flüssigkeiten löslich. Die festen Phasen in Ihrem Drei-Komponentensystem in der Gegend niedriger Alkohol- und niedriger Wasserkonzentration sind nun abgewandelte feste Seifenkörper, welche gewisse hydrophile und oleophobe Eigenschaften aufweisen müßten, welche die ursprüngliche Seife nicht besitzt.

Frage: Macht sich das in einer Änderung der Löslichkeit in Kohlenwasserstoff-Flüssigkeiten oder gar bei Nichtlöslichkeit in einer schlechten Benetzbarkeit durch unpolare Flüssigkeiten bemerkbar?

Schlußwort *D. G. Dervichian* (Paris):

Zu *O. Henning* (Jena): These are certainly very interesting systems, but we have not examined them. It is to be expected that the same type of phenomena occur. The micelles in this case would have the polar groups oriented towards the inside.

Zu *H. Erbring* (Köln): It would be indeed very interesting to use the butanol-water mixture in chromatography with addition of relatively small amounts of soap. As shown by the diagram, a little more than 3% of caprate is enough to obtain complete miscibility with any proportion of butanol and water.

Zu *H. J. van den Berg* (Eindhoven): The following hypothesis can be made as was done to explain the stoichiometric simple proportions found in mixed monolayers. We can assume that in each micelle the two types of long chain molecules (soap and alcohol) are arranged in a two-dimensional hexagonal network of packed chains. If the six corners of each hexagone are occupied by soap molecules and the center of the hexagone by an alcohol molecule, the proportion corresponds in fact to 2 soap molecules for 1 of alcohol. It is easy to understand that such an arrangement of packed chains can occur only with relatively long chains.

Zu *J. L. von Eichborn* (Bonn): It is to be emphasized that the regions on the diagram indicate *phases*, with their existence defined by very precise conditions, and not *compounds* which would exist as definite entities in varied conditions and in particular dissolved in hydrocarbons. If a hydrocarbon is added, a new system has to be considered (soap + water + alcohol + hydrocarbon) which would give other phases existing between limits of composition (considering the *four* compounds) and temperature. By simple analogy the case of alloys is a good exemple to illustrate what we have here.

Zu *P. Ekwall* (Åbo): I think that there is a fundamental misunderstanding about the maximum quantity of long chain alcohol existing in the mixed micelle. It is meaningless to say that the proportion of 1 long chain alcohol to 2 soap molecules is found in the micelles which are in equilibrium with the mesomorphous phase. As can be seen, from the diagram in fig. 3 in my article, the composition of the micelles *which are in equilibrium with the mesomorphous phase* is quite variable and can take all the possible values between 0 and 1 octanol for 2 caprate. Indeed, the composition of the micelle varies along the VD line, while the corresponding mesomorphous phase has a composition falling on the XD' line. This is why Prof. *Ekwall* has been able to find all the possible proportions in the different systems that he has studied.

The important point on which I have insisted in my article is that *the maximum* quantity of long chain alcohol which can be solubilised in the micelles of the isotropic phase corresponds to 1 mol of alcohol for 2 mols of soap. This same proportion was found by *MacBain* and *Stewart* for the mixture of oleic acid and K oleate. There is no doubt that in this last case also the composition of the micelles "in equilibrium with the mesomorphous phase" can also correspond to any value of free oleic acid less than 1 for 2.

Prof. *Ekwall* speaks of a "tangentenmethode". This is not a matter of "method". There is no tangent but a straight frontier which can be extrapolated because it is a straight line. And it is a straight line because the experimental values cannot be represented otherwise. Examining the table which is in my article one can see that, whatever the quantity of water between 92,5% and 65%, there was only one phase (isotropic) when the proportion of octanol to caprate was 23,3%. On the contrary with 25% octanol, a few little paracrystaline particules floated on the surface of the isotropic phase. The presence of this paracrystaline particules proves: a) that the state is certainly not metastable and, b) that the representative points are very near the frontier. The frontier line is therefore between 23,3% and 25%, whatever the concentration in water (between 92,5% and 65%). It can be seen that with 60% water, the system is in another equilibrium region (between *D* and *D'*). As said in my article, the final equilibrium is certainly reached in my experiments because the two amphiphile components are first mixed together and then water is added. Results obtained when operating otherwise are not reliable.

Another misunderstanding has its origin in the erroneous concept of the soap micelle as an entity, defined once for all, in which the alcohol molecules can be introduced without modifying the CMC (i. e. the equilibrium between molecules or ions which are free and those which are aggregated in the form of micelles). As has been shown long ago by Prof. *Ekwall* himself, soap solutions undergo hydrolysis when they are diluted. The micelle is then formed of soap and free fatty acid molecules. The equilibrium is then necessarily different from the equilibrium which corresponds to the completely neutralised soap. This, incidentaly, explains what Prof. *Ekwall* calls the second CMC point.

In my experiments an excess of 5% of the theoretical value of KOH was used to be sure that no appreciable free fatty acid was present. Without this precaution, as said above, acid is formed by hydrolysis; the system then contains 3 amphiphile components (soap + fatty acid + alcohol) instead of 2, and the composition is no more defined. It is therefore easy to understand why the frontier line of the isotropic phase obtained by Prof. *Ekwall* does not correspond to the real ternary system water + soap + alcohol and has a curved form different from the straight line which I have found.

A few remarks are to be made about the mesomorphous phases. I agree that different regions corresponding to different mesomorphous phases may exist, but we have to be very cautious before concluding.

a) It is highly probable that some of the "phases" considered as gels by *MacBain* and *Stewart*, *Lumb*, *Winsor* and others, are in fact dispersions, in an isotropic phase, of very thin and invisible filaments or sheets produced by the deterioration of myelinic figures (see *Browaeys* and *Dervichian*, C. R. Soc. Biol. **140**, 136, 1946). It was shown in a previous work (Bull. Soc. Chim. Biol. **28**, 419, 1946) that paracrystalline phases formed by the association of two amphiphile substances in water can appear under the form of myelinic figures. The system is therefore in reality formed of two phases.

b) It may be that some of the new frontiers given in Prof. *Ekwall*'s diagram really show the existence of different paracrystalline phases. But it may also be that they are simple artefacts due to the different intensity of the pressure in the tube during centrifugation. Indeed, the laboratory notes of the present work show that some of the systems, which have been grouped as a unique paracrystalline phase in fig. 3, appeared in fact in the centrifuged tube as two neatly separated layers. Samples of each of these two layers had different aspects under the polarising microscope; but when chemicaly analysed they gave practically the same composition. A further examination proved that the different aspects of the two layers were in relation with the degree of compression due to the centrifugal field. This points out the necessity of analysing carefully the different phases.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie, Åbo Akademi, Åbo (Finnland)

Assoziations- und Phasengleichgewichte bei der Einwirkung von Paraffinkettenalkoholen an wässrigen Lösungen von Assoziationskolloiden

Von Per Ekwall, Ingvar Danielsson und Leo Mandell

Mit 18 Abbildungen

(Eingegangen am 21. November 1959)

Seitdem wir vor mehr als zehn Jahren die Beobachtung gemacht hatten (1), daß die Wechselwirkung zwischen Seifenlösungen und Paraffinkettenalkoholen zur Bildung ähnlicher flüssig-kristallinischer Produkte führt wie die Wechselwirkung zwischen denselben Lösungen und Fettsäuren, haben wir diesem Phänomen ein großes Interesse gewidmet. Anfangs beabsichtigten wir hauptsächlich diejenigen Bedingungen klarzulegen, unter denen das flüssig-kristallinische Produkt in wäßrigen Lösungen der Assoziationskolloide

entsteht. (2–15). Hierbei zeigte sich aber, daß die mesomorphe Phase mit verschiedenen Eigenschaften aus verschiedenen Konzentrationen ausgeschieden wird und daß bisweilen eine Veränderung des Charakters der Phase bei einer kleinen Konzentrationsverschiebung ganz plötzlich eintreten kann (6, 11, 12, 15). So tritt z. B. eine deutliche Veränderung der Eigenschaften zutage, sobald die kritische Mizellenbildungskonzentration überschritten wird (12). Diese Beobachtung veranlaßte uns vor etwa 3–4 Jahren, die Frage zu stellen, ob man unter Umständen, anstatt mit kontinuierlichen Veränderungen innerhalb ein und derselben mesomorphen Phase, mit mehreren verschiedenen Phasen zu rechnen habe (11). Diese letztgenannte Auffassung schien aber mit Beobachtungen anderer Forscher, wie denen von *Lumb* (16), *Lawrence* (17), *Winsor* (18) und später auch *Dervichian* (19), in Widerspruch zu stehen. Wir waren jedoch der Auffassung, diese Frage sei eines genaueren Studiums wert, weshalb wir 1956 die systematische Untersuchung eines Modellsystems, das aus Natriumkaprylat, Dekanol und Wasser bestand, in die Wege leiteten. Heute wollen wir hier über einige Resultate dieser experimentellen Arbeit berichten, obgleich unsere Untersuchung noch nicht in allen Abschnitten abgeschlossen vorliegt.

Experimentelles

Die Untersuchung der Phasengleichgewichte wurde bei 20° C ausgeführt. Das Natriumkaprylat wurde gewählt wegen seiner guten Löslichkeit, seiner deutlichen mizellbildenden Fähigkeit und seiner relativ hohen kriti-

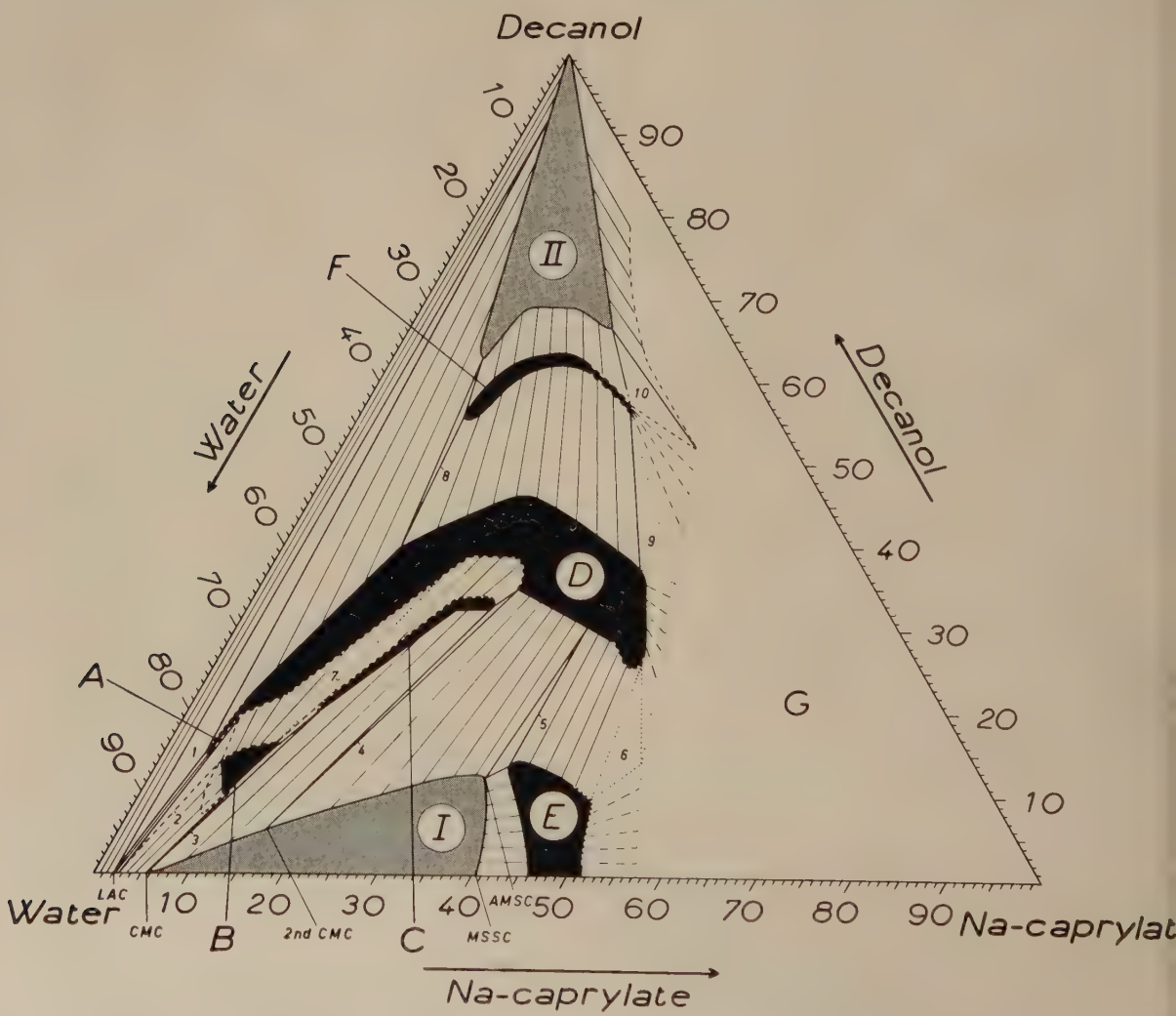


Abb. 1. Phasendiagramm für das System Natriumkaprylat-Dekanol-Wasser bei 20° C. Die Konzentrationen sind in Gewichtsprozent angegeben. Homogene, isotrope Wasserlösungen – I; Homogene, isotrope Dekanollösungen – II; Homogene mesomorphe Phasen – A, B, C, D, E, F. Dreiphasendreiecke, 1–10

schen Konzentration, das Dekanol-1 wegen seiner äußerst niedrigen Wasserlöslichkeit. Unsere Präparate verschiedener Zusammensetzung wurden in verschiedener Weise hergestellt, und wir bemühten uns, die Einstellung des Gleichgewichts durch inniges Mischen, durch Schütteln, Erwärmen und längeres Aufbewahren bei geeigneter Reaktionstemperatur usw. zu erreichen, wonach dann die Präparate bei 20° C mindestens 24 Std., zumeist aber länger aufbewahrt wurden.

Die Untersuchung der hergestellten Präparate bestand in makroskopischen, mikroskopischen und mikrophotographischen Beobachtungen, in Kleinwinkel-Röntgen-Aufnahmen, vor allem aber in der Separation der verschiedenen Phasen im Zentrifugalfeld. Diese Separationen wurden mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitszentrifuge bei bis zu 30000 *g* ausgeführt. Wegen der innigen Mischung und der kleinen Dichteunterschiede der verschiedenen mesomorphen Phasen mußte das Zentrifugieren i. a. 24–72 Std. lang (Temperatur 20° ± 0,2° C) fortgesetzt werden, um eine Separation zu erreichen. Die Zusammensetzung der einzelnen separierten Phasen wurde analytisch bestimmt, dazu ihre Eigenschaften untersucht. In einzelnen Fällen wurde die Separation außerdem in einer Svedberg-Ultrazentrifuge mit bis zu 100000 *g* studiert. Die letztgenannten Versuche wurden im Physikalisch-Chemischen Institut in Uppsala durchgeführt. (Über die verwandten experimentellen Methoden sowie die durch sie gewonnenen einzelnen Resultate werden wir in anderem Zusammenhang ausführlicher berichten.)

Das Dreieckdiagramm

Mit Hilfe der Resultate unsrer Versuche (mehr als 200 Separationen, mehreren hundert Röntgenaufnahmen, sowie einer großen Anzahl von Versuchen orientierender Natur und Beobachtungen qualitativer Art) konstruierten wir ein Dreieckdiagramm (Abb. 1). Mit durchgehenden Linien wurden diejenigen Grenzen gezogen, die mit Sicherheit festgelegt werden konnten, die gestrichelten Grenzen dagegen bedürfen noch einer gewissen Nachkontrolle. Die genaue Lage der punktierten Grenzen steht noch nicht fest.

Die homogenen Gebiete sind grau und schwarz, und zwar:

1. Homogene, isotrope Lösungen – grau.

Unten liegt ein Gebiet homogener Wasserlösungen (I), oben ein Gebiet homogener Dekanollösungen (II).

2. Homogene mesomorphe Phasen – schwarz.

Die mesomorphen Phasen wurden mit den Buchstaben A, B, C, D, E, F, bezeichnet.

In der Mitte unten liegt das Gebiet E dekanolhaltiger mesomorpher Klumpseife (Middle Soap). Es wächst empor aus dem (längs der Wasser-Natriumkaprylatachse zwischen 46–52% Kaprylat liegenden) Gebiet gewöhnlicher alkoholfreier, mesomorpher Klumpseife.

Etwa in der Mitte des Diagramms sehen wir ein großes Gebiet D mit mesomorpher Substanz. Sein Ausläufer nach unten links wurde mit A bezeichnet und mit gestrichelten Grenzen umrandet, da wir noch nicht eindeutig beweisen konnten, daß die mesomorphe Substanz dieses letzten Bereichs tatsächlich derselben mesomorphen Phase wie D angehört.

Abb. 2. Phase G. 24,8% Natriumkaprylat + 65% Dekanol + 10,2% Wasser. Gekreuzte Nicols. × 300

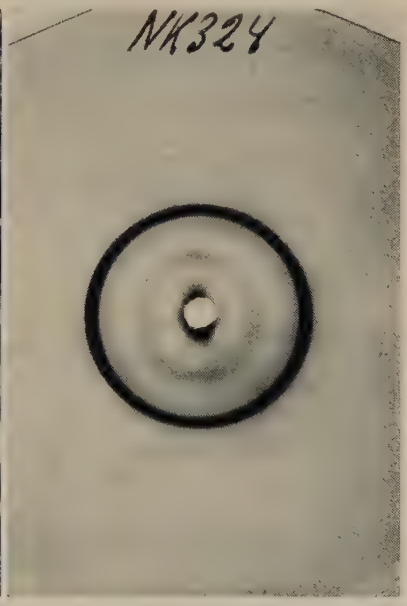


Abb. 3. Phase G. 21,7% Natriumkaprylat + 70,5% Dekanol + 7,8% Wasser. Kleinwinkelröntgendiagramm

Unterhalb von D liegt ein langgestrecktes enges Gebiet C.

Vom letztgenannten Gebiet weiter nach unten links liegt das Gebiet B. Dies dehnt sich unten mindestens bis zur durchgehend gezeichneten Grenze (die mit der Ultrazentrifuge, jedoch bei 24° C bestimmt wurde), unter Umständen sogar weiter bis zur gestrichelt gegebenen Linie aus.

Im oberen Teil des Diagramms unterhalb des Bereichs II mit isotropen Dekanollösungen liegt noch ein schmales Gebiet F mit mesomorpher Substanz.

Im rechten Teil des Diagramms herrscht die Kernseife vor. Die genauen Grenzen

dieses Gebiets sind noch unerforscht, aber so viel ist klar, jene Phase (bzw. mehrere derartiger Phasen) herrscht (bzw. herrschen) rechts der punktierten Linie.

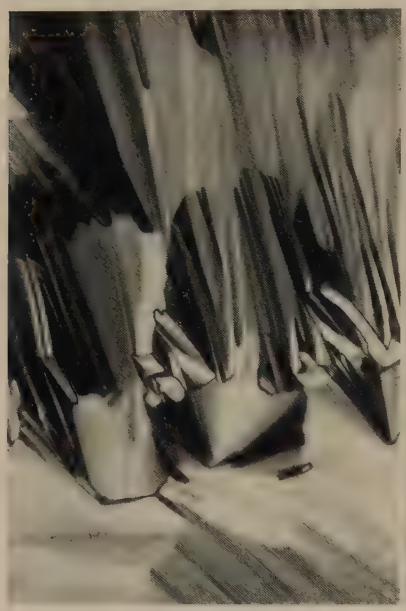


Abb. 4. Phase F. 12,8% Natriumkaprylat + 60,1% Dekanol + 27,1% Wasser. Gekreuzte Nicols. × 300

Abb. 5. Phase F. 12,5% Natriumkaprylat + 61,8% Dekanol + 25,7% Wasser. Kleinwinkelröntgendiagramm

Abb. 6. Phase E. 44,0% Natriumkaprylat + 6,0% Dekanol + 50,0% Wasser. Gekreuzte Nicols. × 300

Abb. 7. Phase E. 44,0% Natriumkaprylat + 6,0% Dekanol + 50,0% Wasser. Kleinwinkelröntgendiagramm

3. In die 2-Phasen-Gebiete wurden einige Konoden (tie-lines) eingezeichnet, um anzudeuten, in welcher Weise die Aufspaltung geschieht. In Fällen, in denen wir die Richtung der Konoden nicht mit Sicherheit kennen, wurden diese mit gestrichelten Linien gegeben.

4. Die 3-Phasen-Dreiecke blieben ungefärbt und leer. Innerhalb dieser spaltet sich das System in drei verschiedene Phasen auf, deren Zusammensetzung jeweils aus der Lage der Ecken erhellt. Wir fanden nicht weniger als zehn 3-Phasen-Dreiecke; diese wurden mit arabischen Ziffern, 1–10, bezeichnet.

Lumb, der 1951 den linken Teil des Kaliumkaprylat-Oktanol-Wasser-Systems (25° C) untersuchte (16), fand in der Mitte seines Diagramms ein einziges, zusammenhängendes „Gel"-Gebiet, etwa im gleichen Bereich, in dem wir nunmehr drei mesomorphe Phasen (D–A, B und C) festellen konnten. Außerdem beobachtete er eine Ecke des Klumpseifengebiets (E).

Hiergegen konnte *Dervichian*, der 1957 das ganze Kaliumkaprat-Oktanol-Wasser-System (21–22° C) untersuchte (19), nur ein einziges mesomorphes Gebiet, das er mit dem Klumpseifengebiet identifizierte, wiederfinden.

Die Eigenschaften der verschiedenen Phasen

Ihrem äußeren Aussehen sowie ihrer Konsistenz nach unterscheiden sich die mesomorphen Phasen zumeist voneinander. Im Mikroskop, zwischen gekreuzten Nicols, zeigen sie sich ebenfalls verschieden. Vor einigen Jahren beschrieb und bildete *Rosevear* (1954) diejenigen verschiedenen mikroskopischen Texturen ab, die in der mesomorphen geschliffenen Kern- (Neat Soap)

und in der mesomorphen Klumpseife (Middle Soap) in Seifen-Wasser-Systemen vorkommen, und versuchte, dieselben zu systematisieren (20). Viele seiner Typen lassen sich bei unsren dekanolhaltigen mesomorphen Kaprylaten wiederfinden. Innerhalb derjenigen Gebiete, die wir als reine Phasen bezeichneten, tritt jedoch die Substanz mit ein und derselben mikroskopischen Textur auf. Zwar ändert sich das Aussehen eines Präparates etwas mit der Behandlung desselben (z. B. bei einem Druck aufs Deckglas), doch scheint sich die ursprüngliche Textur allmählich wieder herauszubilden. Bei einiger Übung ist es also im allgemeinen möglich zu entscheiden, welche Phase ein Präparat enthält.

Die Röntgenuntersuchung zeigt, die Substanz jedes Phasengebietes ergibt qualitativ ähnliche Kleinwinkelröntgendiagramme; verschiedene Phasen zeigen dagegen zumeist verschiedene Diagramme.

Hier wollen wir nun diese qualitativen Unterschiede nur durch einige wenige Beispiele beleuchten.

Die Substanz G im rechten Teil des Diagramms ist undurchsichtig, weiß und beinahe fest. Sie tritt mit Fiberstruktur auf. (Abb. 2). Das Kleinwinkelröntgendiagramm besteht aus einem scharfen Ring (Abb. 3), der auf einen Netzebenenabstand von 23,3 Å hinweist.

Die mesomorphe Substanz F, die sich aus Dekanollösungen ausscheidet, ist klar und steif. Ihre mikroskopische Textur (Abb. 4) gehört derjenigen Gruppe an, die *Rosevear* als „angular texture" und „fanlike texture" bezeichnete (20) (222.6 und 222.5 in *Rosevear*s System). Diese Phasen ergeben Kleinwinkelröntgendiagramme (Abb. 5) mit einem körnigen Ring und steuerradähnlichen Strahlen, was auf eine Partikelstruktur der mesomorphen Phase hinweist.

Die Klumpseife im Gebiet E sieht ähnlich aus wie Phase F. (Abb. 6 und 7).

Die mesomorphe Substanz des großen Gebiets D ist halbdurchsichtig und gelartig halbflüssig. Sie zeigt (Abb. 8) eine typische Mosaikstruktur [122.1 in *Rosevear*s System (20)], die sich jedoch oft in dunkle Bereiche mit hellen „fadenartigen" Rändern [unaxial, planar, 113.1, 113.2 und 112 nach *Rosevear* (20)] (Abb. 9) sowie in einfache runde Kugeln mit dunklem Kreuz (positiv) auflöst. Die Röntgenaufnahmen zeigen eine ausgeprägte Orientierung (Abb. 10).

Im schmalen Gebiet C ist die mesomorphe Substanz weiß und undurchsichtig und wurde deshalb „weiße Phase" genannt. Aus wäßriger Lösung scheidet sie sich in Form körniger Flocken aus, die sich oben an der Oberfläche ansammeln und aus kleinen Stäbchen zu bestehen scheinen. In reinem Zustand zeigt diese Masse im Mikroskop ein Aussehen wie Abb. 11. Die Röntgendiagramme zeigen stets einen außerordentlich kräftigen, ganzen Ring (Abb. 12).

Abb. 8. Phase D. 28,0% Natriumkaprylat + 42,1% Dekanol + 29,9% Wasser. Gekreuzte Nicols. × 300

Abb. 9. Phase D. 11,9% Natriumkaprylat + 41,1% Dekanol + 47,0% Wasser. Gekreuzte Nicols. × 300

Abb. 10. Phase D. 41,4% Natriumkaprylat + 30,3% Dekanol + 28,3% Wasser. Kleinwinkelröntgendiagramm

Die Substanz des Gebietes B war in vieler Hinsicht unser Schmerzenskind: Aus wäßrigen Lösungen ausgeschieden, ballt sie sich bisweilen, besonders nach längerem Warten, zu losen Flocken zusammen. In reinem Zustand besteht sie aus einer wasserreichen, vergleichsweise durchscheinenden, schleimigen Masse. Im Mikroskop erkennt man eine undeutliche, seidenartige Gewebestruktur (Abb. 13). Die Kleinwinkelröntgenaufnahmen weisen einen ganzen, jedoch diffusen Ring auf (Abb. 14), also ein Mittelding zwischen dem distinkten Ring der weißen Phase und dem typisch diffusen Ring mizellarer Lösungen. Es sieht beinahe aus, als hätte man es hier mit einem Übergangsstadium zu mizellaren Systemen zu tun.

Abb. 11. Phase C. 25,5% Natriumkaprylat + 31,9% Dekanol + 42,6% Wasser. Gekreuzte Nicols. × 300

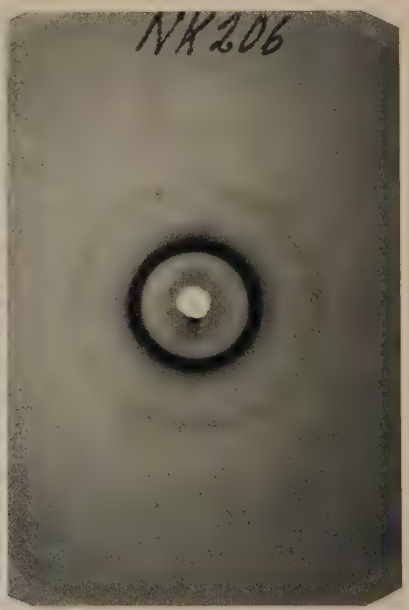


Abb. 12. Phase C. 15,5% Natriumkaprylat + 22,0% Dekanol + 62,5% Wasser. Kleinwinkelröntgendiagramm

Bisweilen ist es möglich, auch den Übergang von einer reinen Phase, durch das Gebiet mit Mischphasen, in eine andere reine Phase im Mikroskop zu verfolgen (Abb. 15). Auch aus den Kleinwinkelröntgenaufnahmen geht dieser Übergang meist sehr deutlich hervor.

Die Resultate der quantitativen Ausmessung der Röntgendiagramme muß hier übergangen werden. Wir wollen nur die Aufmerksamkeit auf den Umstand lenken, daß das Studium der Veränderung der Netzebenenabstände mit dem des Wassergehalts der Substanz zur Charakteristik einiger Phasen wertvolle Beiträge geliefert hat. Innerhalb einer Phase ändern sich nämlich, bei konstantem Molenverhältnis zwischen Dekanol und Natriumkaprylat, die Netzebenenabstände mit dem Wassergehalt in charakteristischer Weise, und zwar wachsen sie linear an oder bleiben bei gewissen Molverhältnissen sogar konstant. In den verschiedenen Phasen ist der Zuwachs zumeist verschieden. Das Überschreiten einer Phasengrenze wird dadurch sichtbar, daß die Linearität des Zuwachses verloren geht. Abb. 16 zeigt den Übergang von Phase C zu Phase B, Abb. 17 denjenigen von Phase D zu Phase B, Abb. 18 den von Phase D zu Phase C.

Die verschiedenen Dichten der Phasen ermöglichen ihre Separation im Zentrifugalfeld. Die entscheidenden Beweise fürs Vorkommen mehrerer mesomorpher Phasen sowie für die Lage ihrer Grenzen lieferten eben diese Separationen und die Untersuchung der separierten Substanz.

Es ist hier unmöglich, auf die innere Struktur der verschiedenen mesomorphen Phasen einzugehen. Kurz gesagt, rechnen wir mit ihrem Aufbau aus Doppelschichten, in denen die Kohlenwasserstoffketten in gewöhnlicher Weise nach innen und die hydrophilen Gruppen (d. h. die ionisierten Karboxylgruppen und die Alkoholgruppen) nach außen gerichtet sind. Die Doppelschichten, die durch Wasserschichten getrennt werden, können planparallel angeordnet sein oder als zylinderförmige Bildungen auftreten, die ihrerseits untereinander parallel angeordnet sind, so wie *Luzzati* und Mitarb. es für alkoholfreie mesomorphe Kern- und Klumpseifen festgestellt haben (21, 22).

Der Wassergehalt der mesomorphen Phasen

Die Dekanollösungen (II) zeigen, ebenso wie die Wasserlösungen (I), mizellare Struktur, was aus ihren Partikelstreuungsdiagrammen im Kleinwinkelröntgengebiet mit dem typischen diffusen Ring deutlich hervorgeht. Von Interesse ist es, daß die Dekanol-

lösungen nicht weniger als 5 Molekeln Wasser pro jede Molekel Seife enthalten. Offenbar hat man es hier mit dem Solvatationswasser der Natriumionen zu tun, d. h. die Ionen treten in den mizellaren Lösungen nicht ohne ihre Solvathüllen auf.

Auch in den mesomorphen Phasen, außer in Phase G, enthält die Substanz mindestens 5 Mol Wasser pro Mol Seife, woraus hervorgeht, die Natriumionen treten auch hier mit ihren Solvathüllen auf. Diejenige Wassermenge pro Mol Seife, die die mesomorphen Seifen maximal aufnehmen können, bleibt, solange man sich in der rechten Hälfte des Diagramms aufhält, recht niedrig; sie steigt bis zu höchstens 11–12 Mol Wasser pro Mol Seife im Klumpseifengebiet (E) und zu höchstens 8–13 Mol in Phase D (in der kaprylatreicheren Hälfte des Systems). Kommt man dagegen in die linke Hälfte des Diagramms, so ändert sich die Fähigkeit der mesomorphen Substanz, Wasser zu binden. Hier können die mesomorphen Phasen D, C, B sogar sehr große Wassermengen aufnehmen, und diese veränderte Fähigkeit tritt recht plötzlich auf. Hierin liegt eine der interessantesten Eigenschaften der mesomorphen dekanolhaltigen Seifen. In Phase D tritt die veränderte Fähigkeit Wasser aufzunehmen erst dann auf, wenn das Molenverhältnis Dekanol/Kaprylat etwa bis 2/1 oder darüber angestiegen ist; in Phase C bereits beim Verhältnis 1,5/1. Dies hängt unsrer Auffassung nach damit zusammen, daß die Ladungsdichte an den mit ionisierten Karboxylgruppen besetzten Oberflächen der Doppelschichten im Innern der mesomorphen Substanz abnimmt, wenn Dekanolmolekeln in steigendem Umfang zwischen die Kaprylationen eingebaut werden. Die Bindung der Natriumionen an diese Schichten wird hierdurch allmählich abgeschwächt. Zuletzt wird ein Zustand erreicht, in dem die genannten Ionen abdissoziieren können, und somit sind dann Voraussetzungen dafür gegeben, daß sie durch eine *Donnan*-Verteilung die Aufnahme einer bestimmten Menge Wasser in die Phase ermöglichen. Von außen her wird dieses *Donnan*-Gleichgewicht durch die Aktivität der Ionen, vor allem durch die der Natriumionen, derjenigen Wasserlösungen, die mit der mesomorphen Phase in Gleichgewicht stehen, geregelt.

Der Wassergehalt der mesomorphen Substanzen dieses Gebiets steigt zu recht hohen Werten pro Mol Seife: in Phase C zu maximal 44 Mol H_2O pro Mol Kaprylat bzw. 18 Mol H_2O pro Mol (Kaprylat + Dekanol), in Phase B mindestens zu 80–110 Mol H_2O pro Mol Kaprylat bzw. 35–40 Mol H_2O pro Mol (Kaprylat + Dekanol), und in Phase A zu 130–160 Mol H_2O pro Mol Kaprylat bzw. 28–38 Mol H_2O pro Mol (Kaprylat + Dekanol).

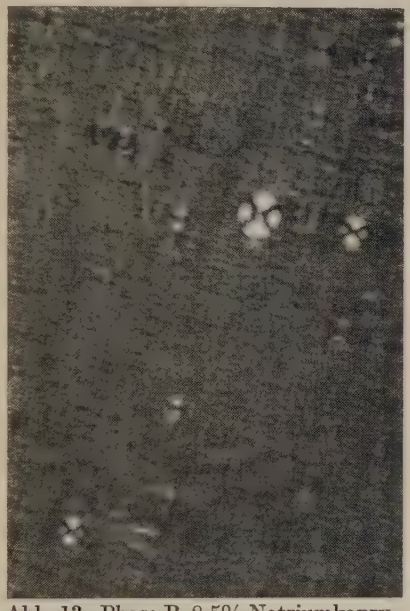


Abb. 13. Phase B. 8,5% Natriumkaprylat + 9,5% Dekanol + 82% Wasser. Gekreuzte Nicols. × 300

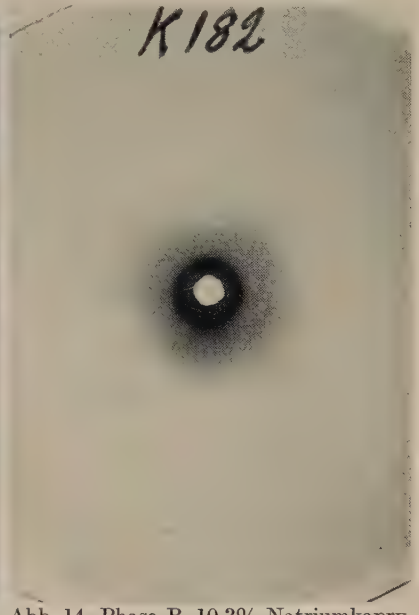


Abb. 14. Phase B. 10,3% Natriumkaprylat + 14,7% Dekanol + 75,0% Wasser. Kleinwinkelröntgendiagramm

Mesomorphe Phasen in Gleichgewicht mit Wasserlösungen

Unser Phasendiagramm (Abb. 1) zeigt, die wäßrigen Kaprylatlösungen stehen der Reihe nach in Gleichgewicht mit fünf verschiedenen mesomorphen Phasen oder Phasenabschnitten. Diese haben wir A, B, C, D und E genannt. Die entsprechenden Wasserlösungen könnte man unter Umständen mit denselben Buchstaben benennen. Die verschiedenen Abschnitte sind durch 3-Phasen-Dreiecke voneinander getrennt.

Wir gehen von der Wasserecke des Diagramms aus. Die untere Spitze des ersten 3-Phasen-Dreiecks, 1, mündet in die 0,13 M

Kaprylatlösung ein. Das ist diejenige Konzentration, die wir schon seit langem die Grenzkonzentration, LAC (Limiting Association Concentration), nennen. Oberhalb von LAC steigt die Löslichkeit des Dekanols etwas an, hier scheidet sich dann die mesomorphe Phase A ab.

Die untere Spitze des zweiten 3-Phasen-Dreiecks, 2, endigt in der 0,16 M-Lösung. Diese Konzentration nannten wir früher, in Ermangelung eines besseren Namens, bisweilen „Zwischenkonzentration“[1]). Oberhalb

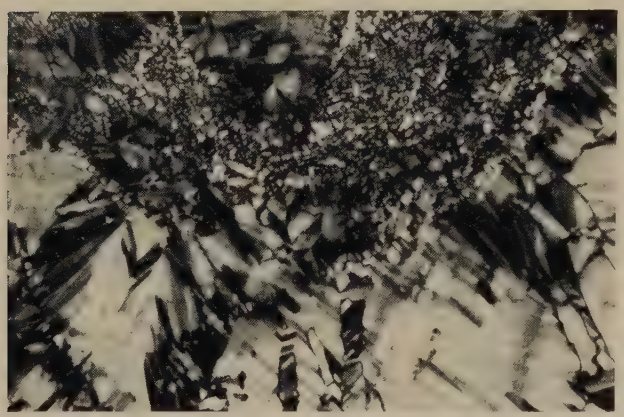


Abb. 15. Phase F + Phase D. 19,9% Natriumkaprylat + 55,3% Dekanol + 24,8% Wasser

dieser hört in der Kaprylatlösung der Löslichkeitszuwachs des Dekanols auf. In den Lösungen höherer Seifen folgt sogar ein Gebiet mit abnehmender Löslichkeit (12). Hier scheidet sich die mesomorphe Phase B ab.

Die Spitze des dritten 3-Phasendreiecks, 3, liegt in der 0,31 M-Lösung, d. h. bei der CMC dekanolhaltiger Kaprylatlösungen. Oberhalb dieser Konzentration steigt die Dekanollöslichkeit schnell an, und hier scheidet sich dann aus den Kaprylatlösungen die mesomorphe Phase C ab.

Die Spitze des vierten 3-Phasendreiecks, 4, liegt etwa in der 1 M-Kaprylatlösung. An diesen Punkt haben wir die sog. zweite CMC dekanolhaltiger Lösungen verlegt. Von hier an aufwärts treten Abweichungen von der Linearität der Löslichkeitskurve des Dekanols auf, die zwischen CMC und der zweiten CMC herrscht. Oberhalb der zweiten CMC scheidet sich die mesomorphe Phase D ab. Dies geht weiter, bis wir an die Ecke der Löslichkeitskurve des Dekanols kommen. Der Kürze halber bezeichneten wir diese AMSC (Alkohol-Middle Soap-Corner).

[1]) Eventuell könnte diese Konzentration die zweite LAC (2nd LAC) genannt werden.

Die Spitze des fünften 3-Phasendreiecks, 5, trifft die Löslichkeitskurve eben in AMSC, und zwar in der 2,4 M dekanolhaltigen Kaprylatlösung. Von diesem Punkt an fällt die Löslichkeitskurve steil ab, und jetzt scheidet sich die mesomorphe Phase E, d. h. dekanolhaltige und zum Schluß dekanolfreie Klumpseife ab. In Analogie zu AMSC wurde diejenige Konzentration in der reine, d. h. dekanolfreie Klumpseife sich auszuscheiden beginnt, MSSC (Middle Soap Separation Concentration) genannt.

In den drei letztgenannten Konzentrationsgebieten kommen dekanolhaltige Mizellen vor. Dagegen treten zwischen CMC und LAC kleine Aggregate aus Seifenionen und Dekanolmolekeln auf.

Die Bedingungen für die Abscheidung mesomorpher Phasen aus den Wasserlösungen

Die interessante Frage nach den Gleichgewichten, die die Abscheidung der mesomorphen Phasen aus den wäßrigen Lösungen regeln, kann hier nur kurz gestreift werden.

Wenn die alkoholfreie Klumpseife bei MSSC sich aus der reinen Kaprylatlösung abzuscheiden beginnt, ist die Lösung unsrer Auffassung nach mit mizellarer Substanz gesättigt. Die Bedingungen für die Bildung einer mesomorphen Substanz können mit Hilfe eines Löslichkeitsprodukts vom Typus [1] formal beschrieben werden.

$$[\text{Mizelle}] \cdot [\text{Na}^+]^b \cdot [\text{H}_2\text{O}]^d = P\,. \qquad [1]$$

Die eingeklammerten Ausdrücke geben die Aktivitäten der Mizellen, der freien Natriumionen und des freien Wassers an. Zu beachten bleibt, die Mizellen enthalten bereits sowohl

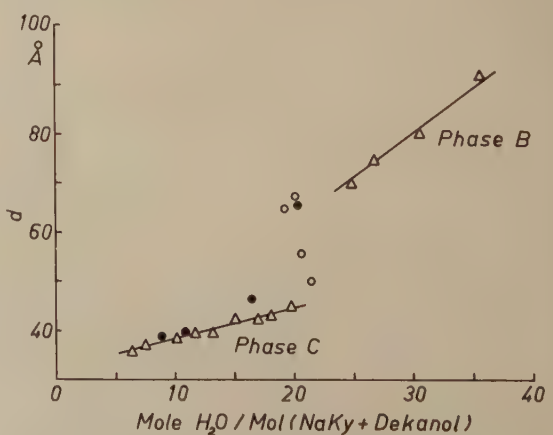


Abb. 16. Abhängigkeit des Netzebenenabstands, d, vom Wassergehalt. Übergang von der Phase C zur Phase B

Natriumionen wie Wasser. Die experimentell festgestellte geringe Abhängigkeit der Löslichkeit des Kaprylats bei Zusatz von Natriumchlorid deutet darauf hin, daß der Exponent der Natriumionenaktivität sehr niedrig ist (~ 0).

Wir fanden, die Dekanolsolubilisierung ist am besten mit einer Verteilung auf zwei Phasen zu vergleichen, und zwar als Verteilung zwischen der mizellaren Substanz und

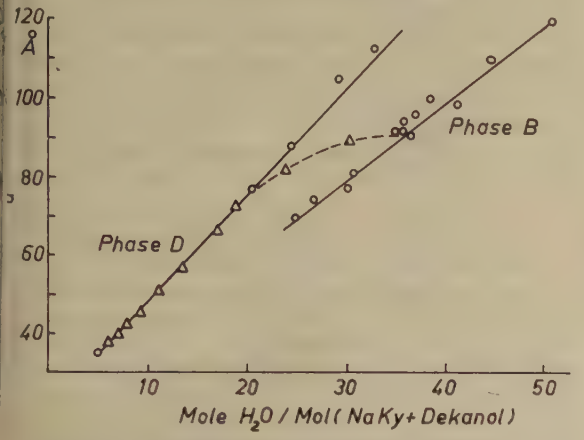


Abb. 17. Abhängigkeit des Netzebenenabstands, d, vom Wassergehalt. Übergang von der Phase D zur Phase B

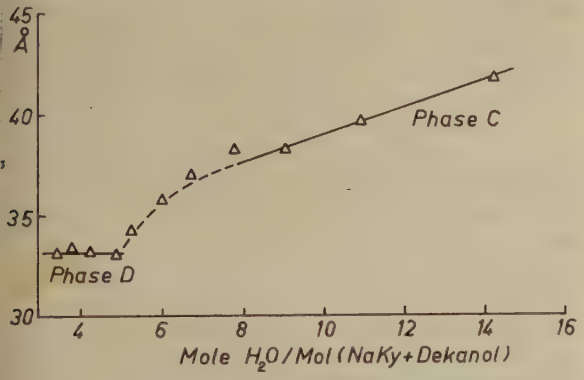


Abb. 18. Abhängigkeit des Netzebenenabstands, d, vom Wassergehalt. Übergang von der Phase D zur Phase C

dem Wasser. Im Klumpseifengebiet (MSSC – AMSC) beeinflußt die Einverleibung von Dekanolmolekeln in die Mizellen die Löslichkeit der mizellaren Substanz (sowie, wie es scheint, auch die Aktivität der Mizellen) recht wenig, was aus der steil emporsteigenden Löslichkeitskurve hervorgeht. Erst wenn der Dekanolgehalt der mizellaren Substanz bis zu einem gewissen Grenzwert angestiegen ist, führt die durch die Einverleibung von Dekanol bewirkte Verschiebung in lipophiler Richtung des hydrophil-lipophilen Charakters der Mizellen zu einer Änderung der Löslichkeit der mizellaren Substanz. Dies ermöglicht die Abscheidung mesomorpher Substanzen aus den Lösungen links von AMSC, und zwar trotz ihres abnehmenden Kaprylatgehalts.

Die konsequente Anwendung oben genannter Ideen ermöglicht das Aufstellen eines allgemeinen Ausdrucks, der die Bedingungen für die Abscheidung mesomorpher Phasen aus mizellaren wäßrigen Kaprylatlösungen beschreibt [2]. In ihm kommen unsere Kenntnisse vom Dekanolgehalt der Mizellen und der Zusammensetzung der mesomorphen Phasen zur Anwendung.

$$\log [RAc^-] + \frac{z}{x} \log [Na^+] + \frac{v}{x} \log [H_2O] + \frac{s}{x} \log \left(\frac{t}{x}\right) = P' . \quad [2]$$

Hier bedeuten $[RAc^-]$ und $[Na^+]$ die Aktivitäten der freien Fettsäure- und Natriumionen bzw. $[H_2O]$ die Aktivität des Wassers in der Lösung.

$\frac{t}{x}$ = Molenverhältnis Dekanol zu Seife, $\frac{ROH}{RAc^-}$, in der mizellaren Substanz.

$\frac{z}{x}$ = Molenverhältnis, $\frac{Na^+}{RAc^-}$, in der mesomorphen Phase.

$\frac{v}{x}$ = Molenverhältnis, $\frac{H_2O}{RAc^-}$, in der mesomorphen Phase.

$\frac{y}{x}$ = Molenverhältnis, $\frac{ROH}{RAc^-}$, in der mesomorphen Phase.

$$\frac{s}{x} = \frac{y}{x} - \frac{t}{x} .$$

Diese Gleichung beschreibt befriedigend die Abscheidung der mesomorphen Klumpseife E aus Kaprylatlösungen zwischen MSSC und AMSC, ferner die der Phase D aus Lösungen zwischen AMSC und der zweiten CMC und schließlich die der Phase C aus Lösungen der zweiten CMC bis zu etwa 0,38 M hinab. Der Verlauf der Konodenlinien im Klumpseifengebiet (MSSC – AMSC) zeigt, daß in den Mizellen und in der aus ihnen sich bildenden mesomorphen Substanz das Molenverhältnis Dekanol/Kaprylat dasselbe bleibt. Hier ist somit das letzte Glied der Gleichung [2], $\frac{s}{x} \log \left(\frac{t}{x}\right) = 0$. Dies ist in den übrigen erwähnten Gebieten nicht der Fall.

Durch einige an und für sich plausible Annahmen wurde es möglich, einen approxi-

mativen Wert der Größe P' in den erwähnten drei Gebieten zu berechnen. Innerhalb jedes Gebietes hält sich P' konstant; die P'-Werte der verschiedenen Gebiete unterscheiden sich voneinander, sind aber derselben Größenordnung.

Unterhalb der zweiten CMC erhält man konstante P'-Werte nur bis zu 0,38 M hinab, d. h. die Ausscheidung der mesomorphen Phase C kann mit Gleichung [2] befriedigend nur bis zu der inneren Ecke des Gebiets C beschrieben werden. Links von diesem Punkt bekommt die Phase C (wie aus Abb. 1 hervorgeht) die Fähigkeit, Wasser in steigendem Umfang aufzunehmen, und tritt in *Donnan*-Gleichgewicht mit der Lösung. Von hier ab ist es notwendig, eine Korrektur für diesen neuen Prozeß einzuführen, und zwar wurde diese Korrektur in Form eines unterhalb des Wertes 1 sinkenden Exponenten z/x eingeführt. (Bis zu diesem Punkt hinunter wurde $\frac{z}{x} = 1$ gesetzt; wenn man in dem fraglichen Gebiet z/x kontinuierlich Werte zwischen 1 und 0,65 annehmen läßt, erhält man auch hier einen konstanten P'-Wert.) Von dem erwähnten Punkt an sind ja, wie wir oben gesehen haben, die Natriumionen der mesomorphen Phase nicht mehr an den inneren ionisierten Oberflächen vollständig gebunden; die Korrektur würde bedeuten, daß die Aktivität der Natriumionen unter diesen Umständen in das Löslichkeitsprodukt mit einem Exponenten eingeführt werden soll, welcher denjenigen Anteil der Ionen angibt, der an den inneren ionisierten Oberflächen der mesomorphen Substanz tatsächlich gebunden ist. (Wie bekannt, ist der entsprechende Wert für die Mizellenbildung bzw. die Mizellenoberfläche etwa 0,6.) (Die Korrektur für das *Donnan*-Gleichgewicht kann natürlich formal auch in anderer Weise eingeführt werden.)

Unterhalb CMC der reinen Seifenlösungen gibt es keine Mizellen, und die Dekanolsolubilisierung kann deshalb kaum als Verteilung aufgefaßt werden. Hier bilden sich in gewöhnlicher Weise kleine Kaprylationen-Dekanolmolekel-Aggregate, deren Löslichkeit jedoch recht beschränkt ist. Unserer Auffassung nach spielen bei der Abscheidung der mesomorphen Phase aus den verdünnten Seifenlösungen diese Aggregate die Hauptrolle. Auch hier kann man die Bedingungen für die Abscheidung mit Hilfe eines Löslichkeitsprodukts (3) formal beschreiben, dessen allgemeine Form von der des obigen abweicht.

$$\log [RAc^-] + \frac{z}{x} \log [Na^+] + \frac{y}{x} \log [ROH] + \frac{v}{x} \log [H_2O] = P'' \quad [3]$$

Hier bezeichnen $[RAc^-]$, $[Na^+]$ und $[ROH]$ die Aktivitäten der freien, d. h. nicht in Aggregaten irgendwelcher Art eingebauten Kaprylationen und Natriumionen bzw. Dekanolmolekeln, sowie $[H_2O]$ die Aktivität des Wassers.

$\frac{y}{x}$ = Molenverhältnis Dekanol zu Seife, $\frac{ROH}{RAc^-}$, in der mesomorphen Phase.

$\frac{v}{x}$ = Molenverhältnis, $\frac{H_2O}{RAc^-}$, in der mesomorphen Phase.

$\frac{z}{x}$ = Exponent, mit dem die Natriumionen an obigem Löslichkeitsprodukt teilnehmen.

Die mesomorphen Substanzen A und B, die zwischen LAC und CMC abgeschieden werden, sind, wie wir oben sahen, sehr wasserreich und stehen mit den entsprechenden wäßrigen Lösungen in *Donnan*-Gleichgewicht. Dieses Verhalten wird wieder dadurch bedingt, daß ein Teil der Natriumionen nicht fest an die inneren ionisierten Oberflächen der mesomorphen Substanzen gebunden ist, sondern abdissoziieren kann. Wir untersuchten schon früher die Abhängigkeit der Lage der LAC von der Natriumionenkonzentration der Lösung und fanden dabei, die log LAC-log Na^+-Kurve fällt, wenn die Natriumkonzentration nicht zu hoch ist, mit einer Neigung $\approx -0{,}5$ ab. Dies führt zum Schluß, nur etwa die Hälfte der Natriumionen der Phase A ist tatsächlich fest gebunden, und dieser Umstand berechtigt bei Rechnungen mit der Gleichung [3] die Verwendung des Wertes $z/x = 0{,}5$ für den Exponenten der Natriumionen.

Wird obige Auffassung konsequent durchgeführt, und rechnet man zwischen LAC und CMC mit verschiedenen Aggregationsstufen zwischen Seifenionen und Dekanol, so wird es möglich, die Löslichkeitskurve des Dekanols sowie die Bildung verschiedener mesomorpher Substanzen innerhalb dieses Gebiets zu erklären.

Die oben gestreifte Theorie für die Bildung wasserhaltiger mesomorpher Substanzen aus wäßrigen Seifenlösungen geht konsequent von der Annahme aus, die verschiedenen Aggregate seien es Mizellen oder kleinere Aggregate, die in den Seifenlösungen vorkommen, wirkten bei der Abscheidung aktiv mit. Hieraus wird der Wassergehalt der meso-

morphen Substanzen ohne weiteres verständlich. Mindestens dasjenige Wasser, das an die Oberflächen der Mizellen gebunden ist (sowohl als Solvatwasser der Ionen wie auch als an Dipolgruppen gebundenes Wasser), muß sich in der mesomorphen Substanz wiederfinden. Hierzu kommt noch das Solvatwasser derjenigen Gegenionen, die wegen der Forderung auf Elektroneutralität in die mesomorphen Substanzen eingehen müssen. Außerdem hat man auch noch mit der Wasseraufnahme durch die *Donnan*-Verteilung der Gegenionen in denjenigen Fällen zu tun, in denen diese Ionen nicht fest an die inneren ionisierten Oberflächen der mesomorphen Substanz gebunden sind.

Wir werden diese Theorie anderswo ausführlicher behandeln.

Das Kaprylat-Dekanol-Wasser-System als Modellsystem für andere wasserhaltige lipoide Systeme

Unsere eigenen Erfahrungen mit Systemen, die aus anderen Seifen und Paraffinkettenalkoholen als die in der obigen Untersuchung verwandten bestehen, berechtigen zur Auffassung, jene Systeme verhielten sich prinzipiell ähnlich dem Kaprylat-Dekanol-Wasser-System, selbstverständlich mit denjenigen Modifikationen, die die verschiedenen Längen der Kohlenwasserstoffketten und die verschiedenen Löslichkeiten hervorrufen.

Unsere früheren Erfahrungen über die Bildung mesomorpher saurer Seifen zeigen, man hat mit prinzipiell gleichartigen Systemen auch dort zu tun, wo der Paraffinkettenalkohol durch eine Fettsäure ersetzt wird.

Auch wenn man statt dieser Alkohole das andersartig gebaute Cholesterol einführt, hat man es, wie wir feststellen konnten, mit gleichartigen Phänomenen zu tun (15b, 25).

Andererseits kann die Seife durch andere Assoziationskolloide ersetzt werden.

Das Kaprylat-Dekanol-Wasser-System scheint folglich als Modellsystem für eine große Anzahl verschiedener amphiphiler Substanzen dienen zu können. Dies dürfte auch für biologisch wichtige wasserhaltige Lipoidsysteme zutreffen.

Zusammenfassung

Die Phasengleichgewichte im Drei-Komponentensystem Natriumkaprylat-Dekanol-Wasser wurden untersucht und die Resultate in einem Dreieckdiagramm dargestellt. Es treten zwei Gebiete mit isotropen Lösungen auf, und zwar das eine mit Wasser, das andere mit Dekanol als Lösungsmittel.

Außer dekanolhaltiger Kernseife (Neat soap) (Gebiet *G*) im seifenreichsten Teil des Systems, treten mesomorphe dekanolhaltige Klumpseife (Middle soap) (*E*) sowie vier bis fünf weitere mesomorphe Kaprylat-, dekanol- und wasserhaltige Phasen (*A–D, B, C, F*) auf. Der Wassergehalt einiger mesomorpher Phasen kann recht erheblich sein. Diese Wasseraufnahme wird durch *Donnan*-Gleichgewicht geregelt. *Donnan*-Verteilung tritt ein, sobald die Ladungsdichte an den inneren ionisierten Oberflächen der mesomorphen Phasen so weit abgenommen hat, daß die Natrium-Ionen nicht mehr an die Oberfläche fest gebunden sind. Die wäßrigen Kaprylatlösungen stehen im Gleichgewicht mit fünf mesomorphen Phasen oder Phasenabschnitten. Die Lösungs- bzw. mesomorphen Phasenabschnitte sind durch 3-Phasendreiecke getrennt, die von der Grenzkonzentration (LAC) bzw. der sogenannten Zwischenkonzentration (2nd LAC), der kritischen Konzentration (CMC), der zweiten kritischen Konzentration (2nd CMC) und der Alkohol-Klumpseifen-Ecke (AMSC) ausgehen. Die betreffenden Lösungsabschnitte enthalten verschiedene Assoziationsstufen von Kaprylationen und Dekanol. Eine allgemeine Theorie für die Bildung wasserhaltiger mesomorpher Substanzen aus wäßrigen Seifenlösungen wurde entwickelt. Die Theorie geht von der Annahme aus, die verschiedenen Aggregate, seien es Mizellen oder kleinere Aggregate, die in den Seifenlösungen vorkommen, wirkten bei der Abscheidung aktiv mit.

Schrifttum

1) *Ekwall, P.*, VI Nordiska Kemistmötet S. 179 (Lund 1947).

2) *Ekwall, P.* und *I. Danielsson*, Acta Chem. Scand. **5**, 973 (1951).

3) *Ekwall, P.*, Svensk kem. Tidskr. **63**, 277 (1951).

4) *Ekwall, P., K. Passinen* und *I. Danielsson*, Finska Kemistsamfundets Medd. **1954**, 1.

5) *Ekwall, P.* und *K. Passinen*, Acta Chem. Scand. **7**, 1098 (1953).

6) *Passinen, K.* und *P. Ekwall*, Acta Chem. Scand. **9**, 1438 (1955).

7) *Passinen, K.* und *P. Ekwall*, Acta Chem. Scand. **9**, 1450 (1955).

8) *Passinen, K.* und *P. Ekwall*, Acta Chem. Scand. **10**, 215 (1956).

9) *Ekwall, P., O. Söderberg* und *I. Danielsson*, Acta Chem. Scand. **10**, 227 (1956).

10) *Ekwall, P.* und *Cl. F. Aminoff*, Acta Chem. Scand. **10**, 237 (1955).

11) *Ekwall, P., M. Salonen, I. Krokfors* und *I. Danielsson*, Acta Chem. Scand. **10**, 1146 (1956).

12) *Ekwall, P.* und *T. Vittasmäki*, Acta Chem. Scand. **10**, 117 (1956).

13) *Passinen, K.* und *P. Ekwall*, Acta Chem. Scand. **10**, 1215 (1956).

14) *Passinen, K.* und *P. Ekwall*, Acta Chem. Scand. **10**, 1228 (1956).

15) *Ekwall, P.*, Proceedings, Second Int. Congr. Surface Activity (London 1957). Vol. I, Discussion, a) S. 409 bis 411, b) S. 405.

16) *Lumb, E. C.*, Trans. Faraday Soc. **48**, 1059 (1951).

17) *Hyde, A. J., D. M. Langbridge* und *A. S. C. Lawrence*, Faraday Soc. Disc. **18**, 239 (1954).

18. *Winsor, P. A.*, Solvent Properties of Amphiphilic Compounds (London 1954).

19) *Derrichian, D. G.*, Proceedings, Second Int. Congr. Surface Activity (London 1957), Vol. I, S. 327.

20) *Rosewear, F. B.*, Journ. Am. Oil Chem. Soc. **31**, 628 (1954).

21) *Luzzati, V., H. Mustacchi* und *A. Skoulios*, Nature **180**, 600 (1957).

22) *Luzzati, V., H. Mustacchi* und *A. Skoulios*, Faraday Soc. Disc. **25**, 43 (1958).
23) *Lawrence, A. S. C.*, Faraday Soc. Disc. **25**, 50 64, 65, 69, 70 (1958).
24) *Dervichian, D. G.*, Faraday Soc. Disc. **25**, 68 (1958).
25) *Ekwall, P.* und *H. Baltscheffsky* (Unpublizierte Versuche).
26) *Lawrence, A. S. C.*, Proceedings, Second Int. Congr. Surface Activity (London 1957). Vol. I. Discussion S. 412.
27) *Winsor, P. A.*, Proceedings, Second Int. Congr. Surface Activity (London 1957), Discussion, S. 412.
28) *Ekwall, P.* (Unveröffentlichte Beobachtungen).

Diskussion

J. L. v. Eichborn (Bonn): Kann man die feste Phase *G*, die im Gebiet niedriger Konzentrationen von Alkohol und Wasser existiert, isoliert auf ihre Eigenschaften im Vergleich zu Eigenschaften der reinen Seife untersuchen?

Was ist bekannt über ihren Schmelzpunkt; ihr Lösungsverhalten gegenüber unpolaren Kohlenwasserstoffen; falls wenig lösbar, über ihre Benetzbarkeit durch unpolare Flüssigkeiten? Es sind die hier genannten Eigenschaften natürlich als stark abhängig von der Dekanol- und der Wasser-Konzentration anzusehen, ähnlich, wie entsprechende Eigenschaften z. B. bei kristallinen Mischphasen von Metallen von deren molaren Konzentrationsverhältnissen abhängen.

Schlußwort *P. Ekwall* (Åbo):

Das Gebiet *G* haben wir bis jetzt nicht näher untersucht. Möglicherweise existieren in diesem Gebiet sogar mehrere Phasen. Das Separieren eventueller verschiedener Phasen voneinander wird wahrscheinlich bei 20°C sehr schwierig sein. Wenn man aber eventuelle Phasengrenzen mit anderen Methoden nachgewiesen hat, kann man natürlich die Eigenschaften jedes Teilgebiets untersuchen. Das Verhältnis der Substanz im Gebiet *G* gegen Kohlenwasserstoffe haben wir bisher nicht untersucht.

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Fa. Henkel & Cie., Düsseldorf

Der Einfluß von grenzflächenaktiven Stoffen und Schutzkolloiden auf die Stabilität hydrophober Sole und Dispersionen bei hoher Elektrolytkonzentration

Von H. Lange

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 26. November 1959)

Einleitung

Die Stabilität reiner hydrophober Sole und Dispersionen ist nach heutigen Vorstellungen im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß zwischen den Solpartikeln Abstoßungskräfte wirksam sind, die durch die elektrische Doppelschicht verursacht werden. In Abb. 1 ist die potentielle Abstoßungsenergie V_R für verschiedene Elektrolytkonzentrationen als Funktion des Abstandes aufgetragen. Die Kurven sind nach der Theorie von *Derjagin* und *Landau* (1), sowie von *Verwey* und *Overbeek* (12) berechnet. Durch Kombination mit der Kurve für die *van der Waals-Londons*che Anziehungsenergie V_A ergeben sich als Resultierende die Kurven für die gesamte Wechselwirkungsenergie V. Das Diagramm zeigt, daß mit zunehmender Elektrolytkonzentration der Abfall der elektrischen Abstoßungsenergie infolge einer Kompression des diffusen Teiles der elektrischen Dopelschicht steiler wird. Daraus ergibt sich weiter, daß die Energieschwellen, welche das Sol stabilisieren, immer niedriger werden, so daß sie schließlich zur Stabilisierung nicht mehr ausreichen – das Sol koaguliert.

Betrachtet man den Einfluß von grenzflächenaktiven Stoffen – z. B. Seifen oder seifenähnlichen Stoffen –, muß man mehrere Einzeleffekte in Betracht ziehen. Ionogene grenzflächenaktive Stoffe, die ja selber Elektrolyte sind, tragen zur Gesamtelektrolyt-

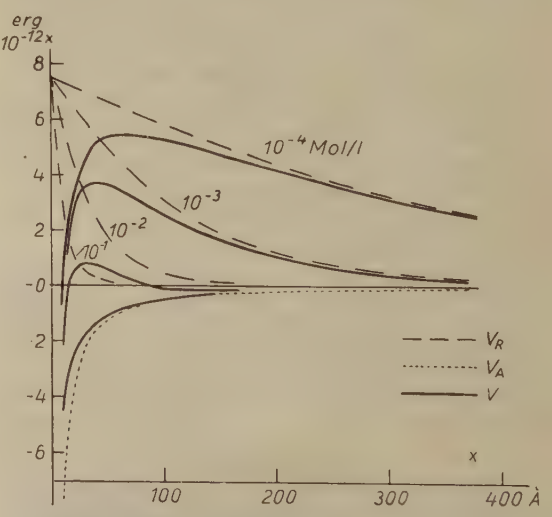


Abb. 1. Elektrische Abstoßungsenergie V_R, *v. d. Waals-Londons*che Anziehungsenergie V_A und resultierende potentielle Energie $V = V_R + V_A$ für zwei kugelförmige Partikeln in 1–1wertigen Elektrolytlösungen verschiedener Konzentrationen als Funktion des Abstandes x. Grenzflächenpotential 51,2 mV; Kugelradius 10^{-5} cm; Attraktionskonstante 10^{-12} erg

konzentration und damit auch zu einer Verringerung der Dicke der Doppelschicht bei. Außerdem ändern sie den Ladungszustand der Solpartikeln. Wenn das grenzflächenaktive Ion das gleiche Ladungsvorzeichen hat wie die Partikeln, wird die Ladungsdichte an der Grenzfläche erhöht. Sind die Vorzeichen entgegengesetzt, tritt mit zunehmender Konzentration des grenzflächenaktiven Stoffes erst eine Abnahme der Ladung und dann eine Umladung ein. Über Versuche mit Systemen, bei denen Solpartikel und grenzflächenaktives Ion entgegengesetzt geladen sind, besteht bereits eine Reihe von Veröffentlichungen – als Beispiel seien Arbeiten von *Tamamushi* und *Tamaki* (10), von *Hazel* und *Strange* (3) sowie von *Matijević* und *Ottewill* (8) genannt. Systeme dieser Art sollen aber im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt werden.

Ein weiterer Vorgang, der bei allen grenzflächenaktiven Stoffen – ionogenen sowohl wie nichtionogenen – in Betracht zu ziehen ist, besteht in der Bildung von Hydrathüllen. Jeder wasserlösliche grenzflächenaktive Stoff hat eine hydrophobe und eine hydrophile Gruppe im Molekül. Die Orientierung der adsorbierten Moleküle wird im allgemeinen so sein, daß die hydrophilen Gruppen der wäßrigen Phase zugekehrt sind. Auf diese Weise umgibt sich jede Partikel mit einer Hydrathülle, welche eine allzu enge Annäherung der Partikeln verhindert und somit die *van der Waals-London*sche Anziehung weitgehend unwirksam macht – der gleiche Vorgang, wie er bei den „Schutzkolloiden" bekannt ist.

Bei hoher Elektrolytkonzentration – so hoch, daß das Sol bei Abwesenheit eines Stabilisators sofort koagulieren würde – kann das Sol unter gewissen Umständen durch grenzflächenaktive Stoffe vor der Ausflockung bewahrt werden. Da in diesem Fall die elektrische Wechselwirkung zwischen den Solpartikeln durch die hohe Elektrolytkonzentration fast völlig unterdrückt ist, muß die Stabilisierung durch grenzflächenaktive Stoffe praktisch ausschließlich der Hydrathülle der Adsorptionsschicht zugeschrieben werden. Daraus ergibt sich, daß man in der Beobachtung der Stabilisierung hydrophober Sole durch grenzflächenaktive Stoffe bei hoher Salzkonzentration ein Mittel in der Hand hat, um die Wirkung der Hydratation adsorbierter grenzflächenaktiver Stoffe zu untersuchen.

Die Arbeiten, über die hier berichtet wird, haben ihren Ausgangspunkt in Betrachtungen zur Theorie der Wirkung von Waschmitteln beim Waschvorgang. Hier spielt die Wechselwirkungsenergie z. B. zwischen Pigmentschmutzteilchen und der Oberfläche von Textilfasern eine wichtige Rolle. Die theoretische Behandlung dieses Problems ist ganz ähnlich wie bei den hydrophoben Solen und Dispersionen, da hier in gleicher Weise die elektrische Doppelschicht, die *van der Waals-London*sche Attraktion und die Hydratation maßgebend sind – siehe hierzu frühere Überlegungen (7). Daher ist es möglich, zu der Untersuchung eines Teilgebietes – wie der Hydratation beim Waschprozeß – Versuche an Solen und Dispersionen heranzuziehen, anstatt mit einem System aus Textilfasern, Schmutz und Waschflotte zu arbeiten. Dabei ergibt sich der Vorteil, daß die Versuche mit Solen und Dispersionen einfacher, schneller und besser reproduzierbar auszuführen sind. Außerdem schaltet man dadurch Komplikationen, die durch die stoffliche Verschiedenheit von Faser und Schmutz bedingt sind, wie z. B. ungleiche Grenzflächenpotentiale an beiden Körpern, von vornherein aus.

In der bewußten Unterdrückung der elektrischen Wechselwirkung unterscheiden sich die Versuche, über die hier berichtet werden soll, von früheren Arbeiten anderer Autoren über das Dispergiervermögen von grenzflächenaktiven Stoffen.

Versuche an einem Paraffinsol

Ein reines wäßriges Sol von festem Paraffin wurde nach der von *Tuorila* (11) beschriebenen Methode hergestellt. Es enthielt

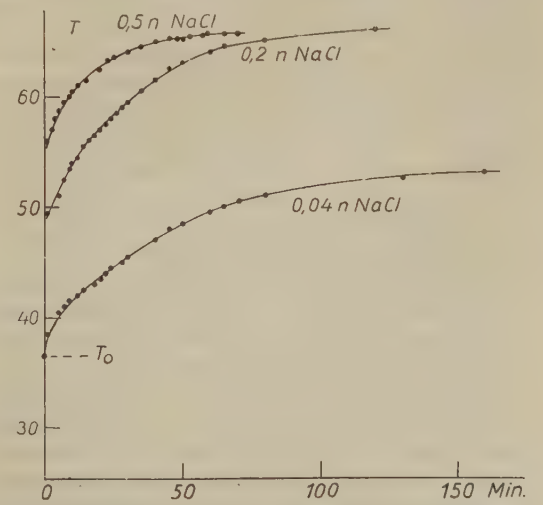


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Trübung T eines Paraffinsols nach Zugabe von NaCl bei drei verschiedenen Konzentrationen

0,019 Gewichtsprozent Paraffin. Im Mikroskop sind bei 1800facher Vergrößerung im Dunkelfeld einzelne Teilchen mit deutlicher *Brown*scher Bewegung zu erkennen. Diese Teilchen können aber nur einen kleinen Bruchteil aller vorhandenen Solpartikeln darstellen. Die meisten Teilchen dürften daher eine Größe von weit unter 1 μ haben.

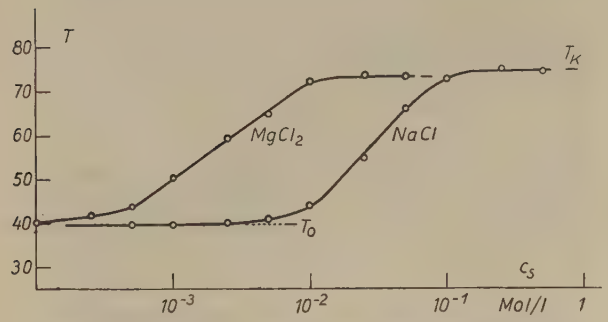


Abb. 3. Trübung T eines Paraffinsols als Funktion der Konzentration c_s zugesetzter Elektrolyte

Die Koagulation des Paraffinsols durch Elektrolyte ist visuell nicht sehr deutlich zu erkennen. Sie kann aber leicht durch Messung der Trübung verfolgt werden. Abb. 2 zeigt als Beispiel den zeitlichen Verlauf der Trübung T des Paraffinsols nach Zugabe von NaCl in verschiedenen Konzentrationen. Bei allen weiteren Versuchen wurde jedoch nicht der zeitliche Verlauf gemessen, sondern nur die nach einer Stunde erreichte Trübung.

In Abb. 3 ist die Trübung des Sols bei Zugabe von NaCl oder $MgCl_2$ als Funktion der Konzentration des Salzes aufgetragen. Der Wert T_0 entspricht dem nichtkoagulierten Sol, während der obere Grenzwert T_K dem koagulierten Sol zuzuschreiben ist. $MgCl_2$ ruft schon in wesentlich kleineren Konzentrationen eine Koagulation hervor als NaCl. Da es sich hier um ein negativ geladenes Sol handelt, steht dieser Befund im Einklang mit der *Schulze-Hardy*-Regel.

Es folgen jetzt Versuche über den Einfluß von grenzflächenaktiven Stoffen auf die Stabilität des Paraffinsols unter Ausschaltung des Einflusses der Dicke der Doppelschicht und möglichst der elektrischen Wechselwirkung überhaupt durch konstante und hohe Elektrolytkonzentrationen. Dabei wurde immer eine Gesamtelektrolytkonzentration von 0,5 n eingehalten, und zwar bei ionogenen grenzflächenaktiven Stoffen durch Zugabe von soviel NaCl, daß die Konzentrationssumme 0,5 n betrug, bei nichtionogenen Stoffen durch Zugabe von 0,5 n NaCl. Diese Elektrolytkonzentration ist etwa viermal so groß wie die zur vollständigen Koagulation notwendige. Auch aus der Kurve für die elektrophoretische Beweglichkeit der Paraffinteilchen in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration – Abb. 4, nach Messungen von *Tuorila* (11) – kann man entnehmen, daß bei 0,5 n die Wanderungsgeschwindigkeit nur noch sehr klein sein kann. Daher dürfte auch die elektrische Wechselwirkung zwischen den Solpartikeln bei dieser Elektrolytkonzentration nur noch sehr gering sein.

Abb. 5 zeigt die Ergebnisse mit Natriumalkylsulfaten von verschiedener Länge der Alkylkette. Als Abszisse ist die Konzentration des Alkylsulfats aufgetragen. Die Ordinate gibt die durch das Alkylsulfat verursachte Verminderung der Trübung $\Delta T = T_K - T$ als Maß für die koagulationsverhindernde oder – mit anderen Worten – stabilisierende Wirkung an. Der Ordinatenwert $\Delta T = 0$ bedeutet demnach die volle, durch das Alkylsulfat unbehinderte Koagulation durch NaCl, während die oberen horizontalen Kurventeile – außer bei der Oktylverbindung – einer vollständigen Stabilisierung entsprechen. Die Kurven verschieben sich mit zunehmender Länge der Alkylkette stark nach kleineren Konzentrationen.

Zur Erklärung dieser Verschiebung muß man wohl davon ausgehen, daß die stabilisierende Wirkung der an einem Solteilchen

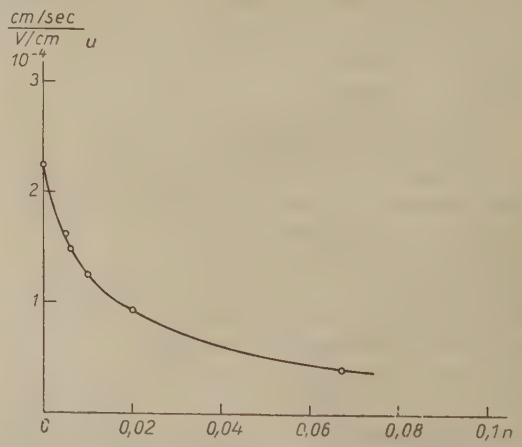


Abb. 4. Elektrophoretische Beweglichkeit u eines Paraffinsols in NaCl-Lösungen als Funktion der NaCl-Konzentration nach *Tuorila*

gebildeten Hydrathülle davon abhängt, wieviel hydratisierte langkettige Ionen adsorbiert werden, und wie stark jedes Ion hydratisiert ist. Da in einer homologen Reihe wie z. B. der Reihe der Natriumalkylsulfate die hydrophile Gruppe dieselbe bleibt, dürfte

auch die Hydratation dieser Ionen gleich bleiben. Daher kann die Verschiebung der Kurven mit zunehmender Kettenlänge nach kleineren Konzentrationen nur durch einen analogen Gang der Adsorptionsisothermen erklärt werden. Ein solcher Gang ist für Natriumalkylsulfate an anderen Adsorbentien verschiedenster Art bekannt und daher am Paraffin zumindestens sehr wahrscheinlich.

Mit der Oktylverbindung kann offenbar überhaupt keine vollständige Stabilisierung erreicht werden. Das erscheint nur dann

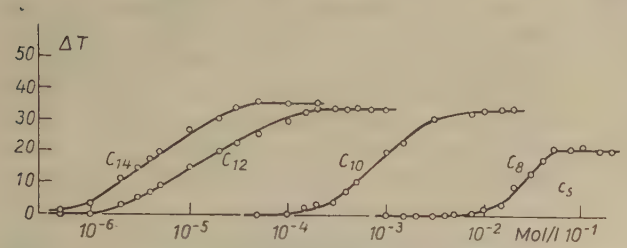


Abb. 5. Verminderung der Trübung ΔT eines Paraffinsols durch Zusatz von Natriumalkylsulfaten bei Anwesenheit von NaCl. Summe der Konzentrationen 0,5 Mol/l

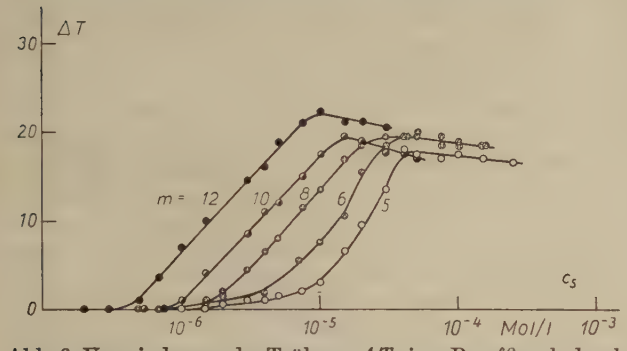


Abb. 6. Verminderung der Trübung ΔT eines Paraffinsols durch Zusatz von Dodecylpolyglycoläthern mit verschiedener Zahl m der Glykoläthergruppen bei Anwesenheit von 0,5 Mol/l NaCl

erklärlich, wenn man annimmt, daß Verbindungen mit so kurzen Ketten auch bei höheren Konzentrationen keine so dicht belegten Adsorptionsschichten bilden wie die längerkettigen Homologen. Diese Annahme müßte allerdings noch nachgeprüft werden.

In einer anderen Versuchsreihe wurde eine homologe Reihe von grenzflächenaktiven Stoffen genommen, bei der die hydrophobe Gruppe konstant blieb, dafür aber die hydrophile Gruppe stufenweise vergrößert wurde. Dazu wurden nichtionogene Stoffe ausgewählt, und zwar eine Reihe von Dodecylpolyglykoläthern, wie man sie durch Anlagerung von Äthylenoxyd an Dodecylalkohol erhält. Zu diesen Versuchen standen besonders reine Präparate zur Verfügung, und zwar solche, bei denen jedes Molekül die gleiche Zahl von Glykoläthergruppen hat – im Gegensatz zu den sonst üblichen Äthylenoxydaddukten mit statistischer Verteilung der Zahl der Glykoläthergruppen auf die einzelnen Moleküle. Die überaus mühsame und schwierige Darstellung dieser Produkte wurde von Herrn Dr. *Tischbirek* (Henkel & Cie.) durchgeführt; ihm sei für die Überlassung dieser Präparate an dieser Stelle herzlich gedankt.

Das Ergebnis einer Versuchsreihe mit diesen Produkten ist in Abb. 6 dargestellt. Die Kurven verschieben sich mit zunehmender Zahl der Glykoläthergruppen zu kleineren Konzentrationen hin. Die stabilisierende Wirkung wird also mit steigender Zahl der Glykoläthergruppen größer.

Es ist nicht anzunehmen, daß der Anstieg der Wirkung durch eine Zunahme der Adsorption verursacht wird. Für die Adsorptionsenergie ist nämlich zum weitaus größten Teil die hydrophobe Gruppe maßgebend, die ja innerhalb der vorliegenden Reihe konstant bleibt. Daraus ist zu schließen, daß die Zunahme der Hydratation mit steigender Zahl der Glykoläthergruppen die Ursache für die zunehmende stabilisierende Wirkung ist.

Es folgen noch einige Versuche mit Stoffen, die man wohl am besten als „Schutzkolloide" anspricht. Es handelt sich um Kolloide, die infolge der Abwesenheit größerer hydrophober Gruppen keine ausgesprochen grenzflächenaktiven Eigenschaften haben und daher wahrscheinlich nur in sehr geringem Umfang am Paraffin adsorbiert werden. Da jedoch jedes Molekül sozusagen als eine einzige hydrophile Makrogruppe aufgefaßt werden kann, sind schon sehr wenige adsorbierte Moleküle in der Lage, die Koagulation zu verhindern.

Abb. 7 zeigt Versuchsergebnisse mit mehreren Polyäthylenglykolen von verschiedenem mittleren Molekulargewicht. Das Produkt mit dem niedrigsten Molekulargewicht übt keine stabilisierende Wirkung aus. Bei den anderen Mustern nimmt die stabilisierende Wirkung mit steigendem Molekulargewicht zu. Eine ganz analoge Beobachtung hatten bereits *Heller* und *Pugh* (4) am Goldsol gemacht. Sie führten die erhöhte Wirksamkeit der Polyäthylenglykole mit hohem Molekulargewicht darauf zurück, daß die adsorbierten Moleküle nicht flach auf der Partikeloberfläche aufliegen, sondern mehr oder minder

tief in die Lösung hineinragen und somit eine sterische Schutzwirkung ausüben. Hierauf soll jedoch in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden.

Weiterhin seien noch einige Ergebnisse mit zwei wasserlöslichen Zellulosederivaten angeführt, und zwar mit Methylzellulose (MC) und mit Natriumcarboxymethylzellulose (CMC). Aus Abb. 8 ist zu erkennen, daß MC und CMC eine annähernd gleiche Wirkung haben. Diese Beobachtung zeigt besonders deutlich den Einfluß der Unterdrückung der elektrischen Wechselwirkung zwischen den

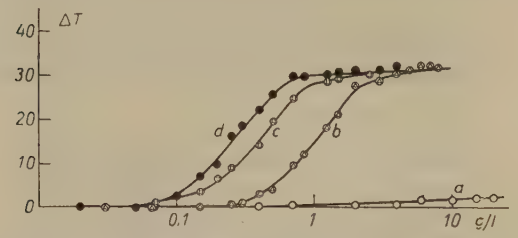


Abb. 7. Verminderung der Trübung ΔT eines Paraffinsols durch Zusatz von Polyäthylenglykolen mit verschiedenem Polymerisationsgrad bei Anwesenheit von 0,5 Mol/l NaCl. Mittleres Molekulargewicht a) 1050, b) 4500, c) 9350, d) 11900

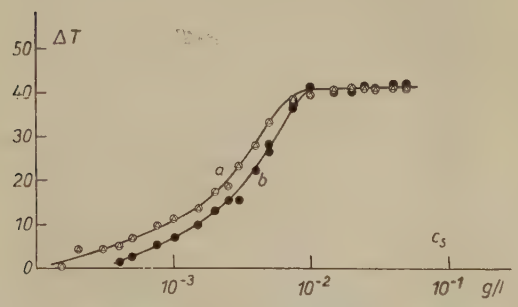


Abb. 8. Verminderung der Trübung ΔT eines Paraffinsols durch Zusatz von Zellulosederivaten bei Anwesenheit von 0,5 Mol/l NaCl. a = Carboxymethylzellulose, b = Methylzellulose

rend die Ordinate in diesem Fall die durch das NaCl bewirkte Zunahme der Trübung angibt. Es wurde eine Kurve ohne weiteren Zusatz, eine mit 0,0005 g/l CMC und eine mit MC in der gleichen Konzentration aufgenommen. Erwartungsgemäß wird die Koagulation des Paraffinsols durch CMC bei allen NaCl-Konzentrationen zurückgedrängt. MC hingegen verstärkt unterhalb 0,1 n NaCl noch die koagulierende Wirkung des NaCl.

Versuche an einer Rußdispersion

Aus Ruß (Degussa Nr. 600) konnte nach erschöpfender Extraktion mit siedendem Wasser eine über viele Stunden stabile wäßrige Dispersion erhalten werden. Eine licht- und elektronenmikroskopische Beobachtung zeigt, daß in dieser Dispersion lose Aggregate von Primärteilchen vorhanden sind. Die Primärteilchen haben einen Durchmesser von etwa 0,05 bis 0,1 μ. Die Aggregate sind etwas langgestreckt; ihre Länge liegt um 1 μ. Gegenüber Elektrolyten verhält sich die Dispersion im wesentlichen wie ein negativ geladenes hydrophobes Sol.

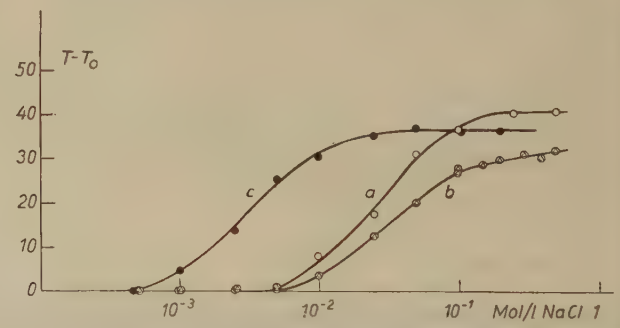


Abb. 9. Zunahme der Trübung eines Paraffinsols durch NaCl a) ohne weiteren Zusatz, b) mit 0,0005 g/l Carboxymethylzellulose, c) mit 0,0005 g/l Methylzellulose

Solpartikeln durch die hohe Elektrolytkonzentration. Aus elektrokinetischen Messungen (6, 9) ist nämlich bekannt, daß das Grenzflächenpotential in Wasser dispergierter, negativ geladener Partikeln durch CMC wesentlich erhöht, durch MC hingegen stark herabgesetzt wird. Daher ist zu erwarten, daß bei kleinen Elektrolytkonzentrationen, wo die elektrische Wechselwirkung nicht unterdrückt ist, nur CMC einen Stabilisierungseffekt ausübt, während MC im Gegenteil eine sensibilisierende Wirkung haben sollte. Das ist auch tatsächlich der Fall, wie aus Abb. 9 hervorgeht. Bei dieser Versuchsreihe wurde die NaCl-Konzentration als Variable gewählt; sie ist als Abszisse aufgetragen, während die Ordinate in diesem Fall die durch das NaCl bewirkte Zunahme der Trübung angibt. Es wurde eine Kurve ohne weiteren Zusatz, eine mit 0,0005 g/l CMC und eine mit MC in der gleichen Konzentration aufgenommen. Erwartungsgemäß wird die Koagulation des Paraffinsols durch CMC bei allen NaCl-Konzentrationen zurückgedrängt. MC hingegen verstärkt unterhalb 0,1 n NaCl noch die koagulierende Wirkung des NaCl.

Versuche an einer Rußdispersion

Aus Ruß (Degussa Nr. 600) konnte nach erschöpfender Extraktion mit siedendem Wasser eine über viele Stunden stabile wäßrige Dispersion erhalten werden. Eine licht- und elektronenmikroskopische Beobachtung zeigt, daß in dieser Dispersion lose Aggregate von Primärteilchen vorhanden sind. Die Primärteilchen haben einen Durchmesser von etwa 0,05 bis 0,1 μ. Die Aggregate sind etwas langgestreckt; ihre Länge liegt um 1 μ. Gegenüber Elektrolyten verhält sich die Dispersion im wesentlichen wie ein negativ geladenes hydrophobes Sol. Beispielsweise wird sie durch $MgCl_2$ schon bei viel kleineren Konzentrationen koaguliert als durch NaCl. Die Koagulation ist – im Gegensatz zum Paraffinsol – bei der Rußdispersion visuell gut zu erkennen. Jedoch läßt sich die Grenzkonzentration für die Koagulation nicht ganz so scharf angeben wie bei den meisten klassischen hydrophoben Solen – etwa dem Arsensulfidsol. Bei feinerer Abstufung der Konzentrationen beobachtet man einen Übergangsbereich, dessen obere und untere Grenze sich etwa um einen Faktor 1,5 unterscheiden. Das gilt sowohl für die Flockungskonzentration eines Salzes als auch für die zur Stabilisierung bei höherer Elektrolytkonzentration erforderliche Kon-

zentration eines grenzflächenaktiven Stoffes. Die im folgenden angegebenen Zahlenwerte geben immer den Mittelwert der beiden Grenzen an, und zwar beobachtet eine Stunde nach dem Zusammenmischen der Komponenten.

Bei Zimmertemperatur beträgt die Flokkungskonzentration für NaCl 0,012 Mol/l, für $MgCl_2$ 0,001 Mol/l. Bei 80° C hat sie für NaCl einen Wert von 0,006 Mol/l.

Die folgenden Versuche an grenzflächenaktiven Stoffen wurden bei 80° C durchgeführt, um auch die bei tieferer Temperatur wenig löslichen längerkettigen Glieder von homologen Reihen mit untersuchen zu können. Abb. 10 zeigt die Ergebnisse mit Natriumalkylsulfaten, Natriumalkylsulfonaten und Natrium-p-alkylbenzolsulfonaten mit NaCl bei einer Konzentrationssumme von 0,1 n NaCl. In dem Diagramm ist der Logarithmus der zur Stabilisierung erforderlichen Konzentration c_s des grenzflächenaktiven Stoffes gegen die Zahl N der Kohlenstoffatome in der hydrophoben Gruppe aufgetragen. Bei den Alkylbenzolsulfonaten ist allerdings noch eine Erläuterung zu der Zahl N notwendig: Es war seit langem empirisch bekannt und ist in neuerer Zeit von *Klevens* (5) ausdrücklich festgestellt worden, daß ein Benzolkern als Bestandteil der hydrophoben Gruppe etwa 3,5 Kohlenstoffatomen in aliphatischer Kette äquivalent ist. Aus diesem Grunde wurde in Abb. 10 bei den Alkylbenzolsulfonaten die um 3,5 vermehrte Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe als N eingesetzt.

Das Diagramm zeigt, daß die erhaltenen Werte für alle drei homologen Reihen sich praktisch durch einen einzigen Kurvenzug darstellen lassen. Es sind also bei diesem Versuch keine individuellen Unterschiede für die einzelnen Arten von anionaktiven Stoffen erkennbar. Dieses Ergebnis ist überraschend. Es ist daher vorgesehen, zur Ergänzung analoge Versuche an anderen Arten von Solen und Dispersionen durchzuführen. Die starke Abnahme der zur Stabilisierung notwendigen Konzentration mit steigender Kettenlänge entspricht den vorher am Paraffinsol erhaltenen Ergebnissen und ist auch hier auf eine Zunahme der Adsorption zurückzuführen.

Am Paraffinsol hatte es sich gezeigt, daß bei hoher Elektrolytkonzentration sowohl Methylzellulose (MC) als auch Natrium-Carboxymethylzellulose (CMC) stabilisierend wirken, während sich MC bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen im entgegengesetzten Sinne verhält. Ein völlig analoges Ergebnis wurde auch an der Rußdispersion erhalten. Diese kann bei Anwesenheit von 0,5 n NaCl durch jedes der beiden Mittel stabilisiert werden, wenn auch bei MC eine etwas höhere Konzentration dazu erforderlich ist als bei CMC. Betrachtet man hingegen die zur Ausflockung notwendige NaCl-Konzentration, so sieht man, daß sie durch CMC erhöht, durch MC hingegen herabgesetzt wird. Sie beträgt ohne Zusatz eines Zellulosederivates 0,012 Mol/l, mit 0,01 g/l CMC 0,25 Mol/l, hingegen mit 0,01 g/l MC 0,003 Mol/l. Auch hier zeigt sich also – ebenso wie am Paraffinsol –, daß die durch das verschiedenartige elektrische Verhalten der beiden Zellulosederivate bedingten Unterschiede sich nur bei kleineren Elektrolytkonzentrationen bemerkbar machen.

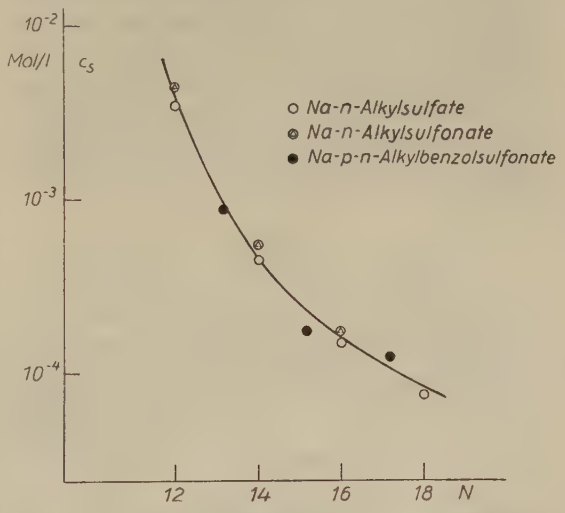


Abb. 10 Stabilisierungskonzentration c_s einer Rußdispersion durch verschiedene anionaktive Stoffe in Abhängigkeit von der Kettenlänge bei Anwesenheit von NaCl. Summe der Konzentrationen 0,1 Mol/l. Temperatur 80° C

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Einfluß der Hydratation durch Versuche über die Stabilisierung von Solen und Dispersionen bei hoher Elektrolytkonzentration klar zum Ausdruck gebracht werden kann. Allerdings haben die Aussagen über die Hydratation, die man auf diese Weise erhält, nur vergleichenden, qualitativen Charakter. Bisher sind nur wenige Ansätze zu einer quantitativen Untersuchung von Hydratschichten bekannt geworden. Als Beispiel seien Arbeiten von *Derjagin* und Mitarb. (2) genannt.

Meiner Mitarbeiterin Fräulein *Margarete Rumpel* sei für die experimentelle Mitwirkung bei diesen Untersuchungen herzlich gedankt.

Zusammenfassung

Der Einfluß von grenzflächenaktiven Stoffen und Schutzkolloiden auf die Stabilität hydrophober Sole oder Dispersionen beruht neben einer Änderung des elektrischen Grenzflächenpotentials vor allem auf der Bildung einer Hydratationsschicht an der Oberfläche der Partikeln. Die Wirkung dieser Schicht äußert sich am klarsten in der Fähigkeit von grenzflächenaktiven Stoffen und Schutzkolloiden, die Koagulation hydrophober Sole oder Dispersionen durch Elektrolyte selbst dann zu verhindern, wenn die Elektrolytkonzentration so hoch ist, daß die elektrische Abstoßungsenergie zwischen den Partikeln nahezu vollständig ausgeschaltet ist.

Ergebnisse von entsprechenden Versuchen mit ionogenen und nichtionogenen grenzflächenaktiven Stoffen, ferner mit Polyäthern und wasserlöslichen Zellulosederivaten an einem wäßrigen Paraffinsol sowie an einer Rußdispersion lassen sich auf Grund der Vorstellung deuten, daß die Wirksamkeit der Hydrathülle von der Grenzflächenkonzentration der adsorbierten Moleküle sowie von der Stärke der Hydratation eines Moleküls abhängt.

Mit Hilfe des Verhaltens von Methylzellulose und Na-Carboxymethylzellulose konnte besonders deutlich gezeigt werden, daß sich zwar bei kleineren Elektrolytkonzentrationen vorwiegend der Einfluß dieser Stoffe auf die elektrische Abstoßungsenergie äußert, bei hohen Elektrolytkonzentrationen dagegen nur die Hydratation.

Schrifttum

1) *Derjagin, B.* und *L. Landau*, Acta Physicochim. U. R. S. S. **14**, 633 (1941).

2) *Derjagin, B.* und *E. Obuchov*, Acta Physicochim. U. R. S. S. **5**, 1 (1936). *B. Derjagin, M. Kussakov* und *L. Lebedeva*, C. R. (Doklady) Acad. Sci. U. R. S. S. **23**, 671 (1939); *B. W. Derjagin, N. I. Moskwitin* und *M. F. Futran*, Trudy 3-ei Vsesoyuz. Konf. Kolloid Khim., Akad. Nauk, S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk, Minsk 1953 (Pub. 1956), 285; *B. W. Derjagin*, Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. **109**, 967 (1956).

3) *Hazel, J. F.* und *H. O. Strange*, J. Colloid Sci. **12**, 529 (1957).

4) *Heller, W.* und *Th. L. Pugh*, J. Chem. Phys. **22**, 1778 (1954).

5) *Klevens, H. B.*, J. Amer. Oil Chem. Soc. **30**, 74 (1953).

6) *Kling, W.* und *H. Lange*, Kolloid-Z. **127**, 19 (1952).

7) *Lange, H.*, Kolloid-Z. **154**, 103 (1957), **156**, 108 (1958).

8) *Matijević, E.* und *R. H. Ottewill*, J. Colloid Sci. **13**, 242 (1958).

9) *v. Stackelberg, M., W. Kling, W. Benzel* und *F. Wilke*, Kolloid-Z. **135**, 67 (1954).

10) *Tamamushi, B.* und *K. Tamaki*, Kolloid-Z. **163**, 122 (1959).

11) *Tuorila, P.*, Kolloid-Beih. **27**, 44 (1928).

12) *Verwey, E. J. W.* u. *J. Th. G. Overbeek*, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (New York 1948).

Diskussion

H. Erbring (Köln): Spielt nicht auch die kritische Mizellbildungskonzentration (außer der Parallelität mit den Adsorptionsisothermen) eine Rolle in Anbetracht der Tatsache, daß Konzentrationsverschiebungen in der Nähe der Grenzfläche fest/flüssig derartige Zustandsänderungen verursachen könnten, unabhängig davon, daß die verwandten Lösungen unterhalb dieser c_K-Konzentrationen liegen?

S. A. Troelstra (Eindhoven): Wenn man die Doppelschicht auf ganz kurze Abstände von der Oberfläche zusammengedrückt hat, kann man fragen, welche Energieschwelle jetzt imstande sein kann, die Stabilität herbeizuführen. Die kleinen Moleküle der Seifen oder der seifenähnlichen Stoffe sind zu kurz, um die Attraktionskräfte genügend zu schwächen, also der Ordnung kT zu machen. Nur bei ganz kleinen Teilchen wie von Ruß sind die Attraktionskräfte an sich schon schwach genug. In diesem Zusammenhang möchte ich wissen, wie groß die Teilchen der von Herrn *Lange* studierten Paraffinsole sind. Sind sie ziemlich groß, so könnte man vielleicht an die Anlagerung ganzer Mizellen denken. Daß die Hydratation an sich weitreichend sein sollte, kann man sich schwer vorstellen.

H. Hunsmann (Marl): Diese Bemerkung bezieht sich auf Abb. 1. Es ist schwer verständlich, daß die *van der Waals-London*schen Anziehungskräfte noch über Distanzen von mehreren hundert Å wirksam sein sollen. Die Kräfte sind sehr klein, da es sich um die Differenz Paraffin–Paraffin und Paraffin–Wasser handelt.

J. L. v. Eichborn (Bonn): Die angeschnittene Frage, ob man sich so dicke Hydratschichten bis zur Dickengrößenordnung 1 μ vorstellen darf, und wie man sich ihr Zustandekommen erklären soll, läuft auf die Frage hinaus, ob und wie man sich „verzähigtes oder geliertes Wasser" von genügender Schichtdicke an den hydrophilen Gruppen der hydratbildenden Moleküle vorstellen soll. Zunächst ist aus dem einfachen Beispiel der Auflösung eines anorganischen Ionengitters im Wasser klar, daß kleine Ionen sich unter Freiwerden von Energie mit derartig festen und voluminösen Hydrathüllen umgeben können, daß die Bindungsenergie und die Ionenabstände in solchen Gittern überwunden werden. Man kennt auch die Durchmesser solcher Hydrathüllen, direkt als Vergrößerung des *Stokes*schen Strömungswiderstandsdurchmessers meßbar, und als abhängig von Ladung und von Durchmesser des nackten Ions. Die Bindungsenergie in der Hydrathülle muß groß genug sein, um ein Verfließen sich begegnender Hydrathüllen von an sich einander anziehenden, entgegengesetzt geladenen Ionen und ein Verdrängtwerden als „Flüssigkeit" aus dem Zwischenraum zwischen den Ionen zu verhindern. (Wenn die Ionenkonzentration für gegebene Temperatur „zu hoch" wird, passiert das allerdings, es fällt eine entsprechende Menge des Salzes aus). Prinzipiell müßten ähnliche Einflußgrößen bei den hydrophoben Solen deren Verhalten kennzeichnen, wenn die elektrische Abstoßenergie zur Verhinderung der Flockung ausgeschaltet ist. Nach den vor allem für Suspensionen in nichtwässerigen Flüssigkeiten entwickelten Vorstellungen von *E. Bischoff* Kirchheimbolanden) über „Überbrückungsflockung", die bei mehrmolekularen Solvatschichten an Pulverpartikeln auftreten kann, sowie auch den z. B. von *Derjagin* berechneten Anziehungskräften zwischen Partikeloberflächen (auf Grund allgemeiner Adhäsions- bzw. Kohäsionskräfte) in Abhängigkeit von deren Größe ist mit zunehmender Hydrathüllendicke auf jeden Fall auch mit Anziehungskräften zwischen sich begegnenden hydratisierten Solpartikeln zu rechnen. Nach dem, was über die Hydratationshüllen kleiner Ionen (z. B. aus

der Theorie der starken Elektrolyte) bekannt ist, nimmt andererseits die Bindungsfestigkeit in den äußeren Koordinationssphären ab. Es ist daher kaum mit einem „starren" Verhalten der sich begegnenden Hydrathüllenoberflächen zueinander zu rechnen. Vielmehr wird man an eine nach der Grenzfläche fest/flüssig hin erhöhte Viskosität des Wassers in der Hydrathülle denken müssen. Solche anomal hohen Viskositäten waren ja auch besonderer Gegenstand der vom Vortragenden erwähnten Untersuchungen *Derjagins* an sehr dünnen Flüssigkeitsschichten auf festen Oberflächen. Diese zunehmende Viskosität in Richtung auf das Innere der Hüllen verhindert, daß sie infolge der Anziehungskräfte zwischen den äußersten, sich begegnenden Molekülen verflüssigt werden und unter Freigabe der von ihnen eingehüllten Solpartikel „abschwimmen". Ähnlich wie man die Stabilität der Hydrathüllen um kleine Ionen durch hohe elektrische Felder oder hochfrequente Wechselfelder erschüttern kann, müßten z. B. durch Ultraschallfelder die hier diskutierten Hydrathüllen in ihrer flockungsverhindernden Eigenschaft angegriffen werden können. Wenn die Zahlkonzentration des Sols nicht zu hoch ist, werden unter normalen Umweltbedingungen sich dagegen Hydrathüllen, die aufeinanderstoßen, von ihren Oberflächen sich gegenseitig nur einige Moleküllagen abscheren, bis nach ihrem Innern hin die Scherfestigkeit für die inzwischen abgebremste Kraft des Zusammenstoßes zu groß geworden ist. Wenn sich diese „geschorenen Hüllen" wieder getrennt haben, werden die schwachen, noch bis zu einer früheren Dicke reichenden Kräfte dann wieder für eine Neuanlagerung freier Moleküle oder Molekülgruppen aus dem freien Wasser sorgen, bis dieses Spiel beim nächsten statistischen Stoß von neuem beginnt.

Schlußwort *H. Lange* (Düsseldorf):

Aus dem Verlauf der Adsorptionsisothermen von Natriumalkylsulfaten an verschiedenen Festkörpern ergeben sich gewisse Andeutungen für Zustandsänderungen in den adsorbierten Schichten, die bei Konzentrationen in der Nähe von $^1/_2\, c_k$ beginnen. Die stabilisierende Wirkung macht sich jedoch schon bei Konzentrationen, die um mehr als eine Zehnerpotenz unterhalb c_k liegen, bemerkbar. Dabei ist die Herabsetzung von c_k durch das NaCl mitberücksichtigt. Aus diesem Grunde erscheint ein wesentlicher Einfluß der Zustandsänderung auf die Stabilisierung wenig wahrscheinlich.

Die Kurve für die *van der Waals-London*sche Anziehungsenergie in Abb. 1 ist nach der von *H. C. Hamaker*, Physica 4, 1058 (1937) angegeben und auch von *Verwey* und *Overbeek* (12) verwendeten Gleichung berechnet worden. Aus den Überlegungen von *Hamaker* geht auch hervor, daß die Attraktionskräfte nicht nur für Paraffin-Paraffin und Paraffin-Wasser, sondern auch für Wasser-Wasser in die Energiebilanz eingehen. Die letzteren liefern wahrscheinlich sogar einen erheblichen Beitrag.

Über die Eigenschaften der Hydratschichten und den Mechanismus ihrer Schutzwirkung ist noch wenig bekannt. *Derjagin* begründet in der unter (2) an letzter Stelle zitierten Arbeit den Standpunkt, daß die Schutzwirkung der Hydratschicht nicht so sehr auf deren erhöhte Viskosität zurückzuführen sei als vielmehr auf einen als „Spaltdruck" bezeichneten Effekt. Dieser besteht darin, daß eine Flüssigkeitsschicht beim Eindringen zwischen zwei von ihr benetzbare Körper diese unter einem bestimmten Druck, der mit zunehmender Schichtdicke kleiner wird, auseinanderzuschieben versucht, und dessen Reichweite sich bis zur Größenordnung von 1 μ erstrecken soll – s. hierzu die unter (2) zuerst genannte Arbeit von *Derjagin* und *Obuchow*.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Universität Sarajewo (Jugoslawien)

Der Einfluß der Art der Solentstehung auf die Anwendung der Regel von Schulze-Hardy und Burton-Bishop bei der Koagulation positiver Aluminiumhydroxydsole

Von F. Krleža

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 10. November 1959)

Um den Einfluß der Solentstehung auf die Gültigkeit der Regel von *Schulze-Hardy* und von *Burton-Bishop* diskutieren zu können, haben wir einmal die fertigen Sole (1) – bei denen die beiden Regeln bestätigt worden sind – und dann die gleichen Sole im statu nascendi untersucht.

Aluminiumhydroxydsole in statu nascendi bekommen wir mit der Reaktion $Al(NO_3)_3$ und KOH. Darum müssen wir zunächst die Fällungskurve dieses Systems überprüfen, bei gleichzeitiger Beobachtung der Teilchenladung. Auf diese Weise wird bestimmt, in welchem p_H-Bereich Aluminiumhydroxydsole und in welchem Aluminate entstehen. Außerdem ist die Beziehung zwischen dem Vorzeichen der Teilchenladung und dem p_H-Wert des Systems festzustellen. Vor Bestimmung der Koagulationswerte einzelner verschiedenwertiger Anionen untersuchen wir – durch Beobachtung der p_H-Werte – die Bedingungen der Entstehung einer festen Phase zwischen dem dreiwertigen Aluminium-Ion und dem Koagulator-Ion.

Experimentelles

Die Fällungskurve des Systems $Al(NO_3)_3$/KOH, welches zur Darstellung der Sole in statu nascendi dient, überprüften wir für drei Konzentrationen der Komponenten (Abb. 1–3), mit F für KOH 0,84.

Die Kurven zeigen, bei welchen Konzentrationen der Komponenten die Fällungsmaxima auftreten und daß Aluminate dann entstehen, wenn es nach dem Fällungsmaxi-

mum zu einem großen Sprung der p_H-Werte im alkalischen Bereich kommt ($p_H > 8{,}5$). Links vom Fällungsmaximum haben wir einen großen Überschuß an Aluminiumionen. Sie wirken als stabilisierende Ionen. So ist dies der Bereich des kolloid gelösten Aluminiumhydroxyds. Die Beziehungen zwischen der Teilchenladung und den p_H-Werten sind auch in die Abbildungen eingetragen.

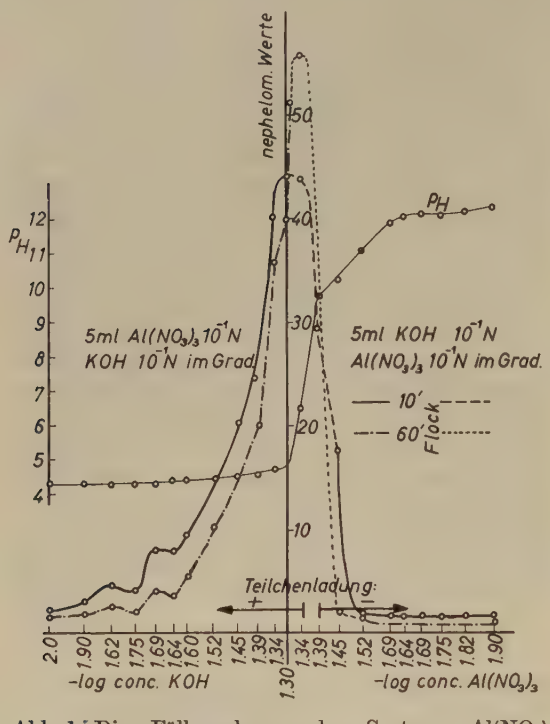


Abb. 1. Die Fällungskurve des Systems $Al(NO_3)_3$ 10^{-1} N—KOH 10^{-1} N

Auf Grund dieser Ergebnisse ließ sich das günstigste Verhältnis der Komponenten auswählen, um positive Aluminiumhydroxydsole zu gewinnen.

Die Systeme für die Bestimmung der Koagulationswerte verschiedenwertiger Anionen sind folgendermaßen dargestellt: In die erste Küvette werden 5 ml $Al(NO_3)_3$ einer bestimmten Molarität pipettiert, und in die zweite Küvette 3,5 ml KOH derselben Molarität und sinkende Koagulatormengen, außerdem noch so viel Wasser, daß das Volumen der Lösung in der zweiten Küvette 5 ml beträgt. Nach Mischen des Inhaltes beider Küvetten messen wir in bestimmten Zeiträumen die Trübung. Koagulationswerte der verschiedenwertiger Anionen für Aluminiumhydroxydsole folgender Konzentrationen, ausgedrückt pro Mol im Liter, wurden beobachtet:

$3{,}5 \cdot 10^{-2}$ mit p_H-Wert vor der Koagulation 4,08
$3{,}5 \cdot 10^{-3}$ mit p_H-Wert vor der Koagulation 4,40
$3{,}5 \cdot 10^{-4}$ mit p_H-Wert vor der Koagulation 4,72

Die nephelometrischen Werte sind mit Photonephelometer M 7 von *Coleman* mittels Nullmethode gemessen. Die Trübungswerte sind in *Coleman*-Einheiten ausgedrückt. Liegen die Trübungen außerhalb der Skala, verwenden wir das grüne Filter 525 mμ. Die p_H-Werte bestimmen wir mit Potentiometer der Radiometer Copenhagen M 22 und die Teilchenladungen kataphoretisch im Ultramikroskop.

Um die Koagulation der nascenten und der fertigen Aluminiumhydroxydsole vergleichen zu können, messen wir stets die Trübungen in gleichem Zeitraume, nämlich 10 Minuten nach Bereitung des Systems. In dieser Zeitspanne gibt keines der Anionen, welches als Koagulator verwendet wird, eine feste Phase mit dreiwertigem Aluminium-Ion. Auf Grund der Messungen sind 10-Minuten-Nephelogramme konstruiert und durch Extrapolation die Koagulationswerte bestimmt, was in Abb. 4, 5 und 6 dargestellt ist. In diesen Abbildungen sind auf der Abszisse negative Werte der Logarithmen der Konzentrationen von Koagulator-Ionen und auf der Ordinate die nephelometrischen Werte für Nitrat, Sulfat, Ferricyanid und Ferrocyanid in geeignetem Maß eingetragen, außerdem noch die zugehörigen p_H-Werte.

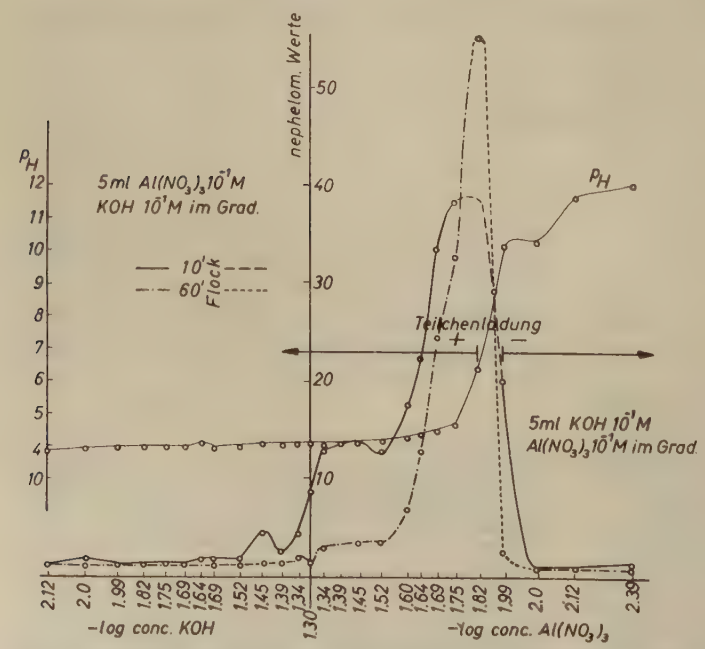


Abb. 2. Die Fällungskurve des Systems $Al(NO_3)_3$ 10^{-1} M—KOH 10^{-1} M

An der Größe der Dissoziationskonstante der Säuren sieht man, in welcher Wertigkeit die Anionen im System beim Koagulationswerte vorkommen. Nitrat und Sulfat sind in unseren Systemen selbstverständlich immer einwertig bzw. zweiwertig. Ferricyanid

und Ferrocyanid beim gemessenen p_H-Wert in Solen der Konzentration $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ und $3.5 \cdot 10^{-4}$ liegen in drei- und vierwertiger Form vor und beim gemessenen p_H-Wert im Sol der Konzentration $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ in niedriger Wertigkeit. Diese Tatsache wird durch die Größe ihrer Koagulationswerte bestätigt (2). Diese Werte nähern sich nach *Pauli* bei konzentrierten Solen den Koagulationswerten niedrigwertiger Ionen (3), aber nicht so, daß sie größer werden als die Koagulationswerte zwei- bzw. einwertiger Ionen. Das bedeutet, bei Kaliumferricyanid und Kaliumferrocyanid können wir den Dissoziationsgrad entsprechender Anionen aus *ihren* Koagulationswerten ersehen (Abb. 7).

Mit den Untersuchungen haben wir also festgestellt, daß zwischen dreiwertigen Aluminiumionen und den Anionen, welche als Koagulator verwendet werden, keine feste Phase entsteht – außer bei Reaktion zwischen Al^{3+} und $K_4Fe(CN)_6$. Bei einer Anfangskonzentration der Reaktionskomponenten von $5 \cdot 10^{-2}$ M/l entsteht eine Trübung nach 30 Minuten (Anfang der Entstehung der festen Phase). Die Sedimentation beginnt nach 60 Minuten. Bei einer Anfangskonzentration der Reaktionskomponenten von $1 \cdot 10^{-2}$ M/l entsteht eine Trübung nach 6 Stunden, und zum Beginn einer Sedimentation kommt es nach 24 Stunden. Wenn wir der betreffenden Konzentration unseres Sols Kaliumferrocyanid als Koagulator zugeben im Gradient, entsteht die Trübung innerhalb einer Zeitspanne von 10 Minuten, wobei bei größeren Konzentrationen des Koagulators schon die Flockung beginnt. Bei Konzentrationen von Al^{3+} und $K_4Fe(CN)_6$ 10^{-3} M/l können wir die entstandene Trübung ohne Filter zu messen. Koagulationseffekte desselben Anions für unser Sol in dieser Konzentration müssen wir mit Filter 525 mμ messen. Fällungseffekte zwischen Al^{3+} und $K_4Fe(CN)_6$ können also nicht die Koagulationswerte von Aluminiumhydroxydsolen im statu nascendi beeinflussen, welche auf Grund der 10-min-Nephelo-

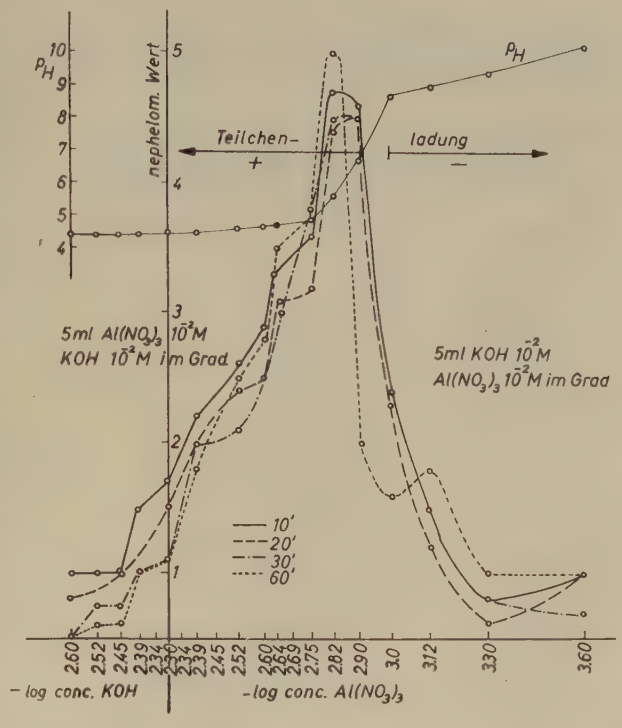


Abb. 3. Die Fällungskurve des Systems $Al(NO_3)_3$ 10^{-2} M—KOH 10^{-2} M

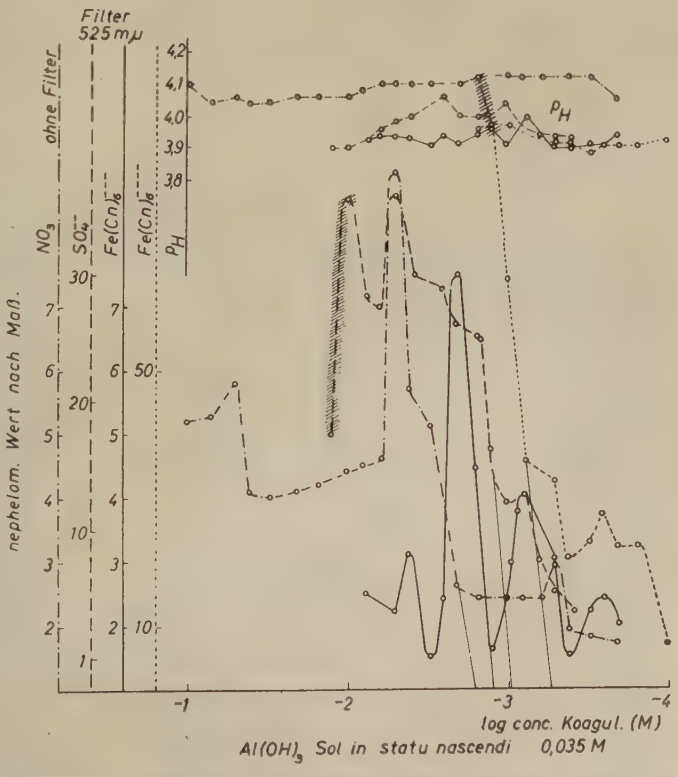


Abb. 4. 10-Minuten-Nephelogramme für $Al(OH)_3$-Sol in statu nascendi bei Konzentration $3{,}5 \cdot 10^{-2}$

gramme bestimmt sind. Diese Effekte können nur auf die absoluten Werte der Trübungen einwirken.

Diskussion

Wenn wir das Verhältnis der Koagulationswerte der betreffenden Anionen graphisch darstellen, sehen wir, daß sich diese Werte für einwertige und zweiwertige Anionen umgekehrt und für drei- und vierwertige Anionen direkt mit der Solkonzentration ändern (siehe Abb. 7). In Zusammenhang mit der Valenzregel wird auch hier bestätigt, daß die koagulierende Wirkung mehrwertiger Ionen stärker ist als die der niedrigwertigen Ionen. Die Unterschiede zwischen den Flockungswerten einwertiger und mehrwertiger Ionen sind nicht so groß wie bei fertigen Solen, was man aus dem Vergleich der Abb. 7 und Abb. 8 ersieht.

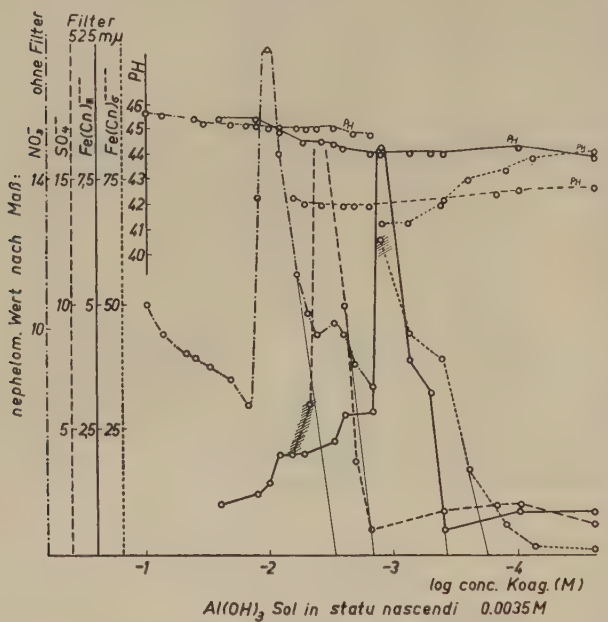


Abb. 5. 10-Minuten-Nephelogramme für $Al(OH)_3$-Sol in statu nascendi bei Konzentration $3{,}5 \cdot 10^{-3}$

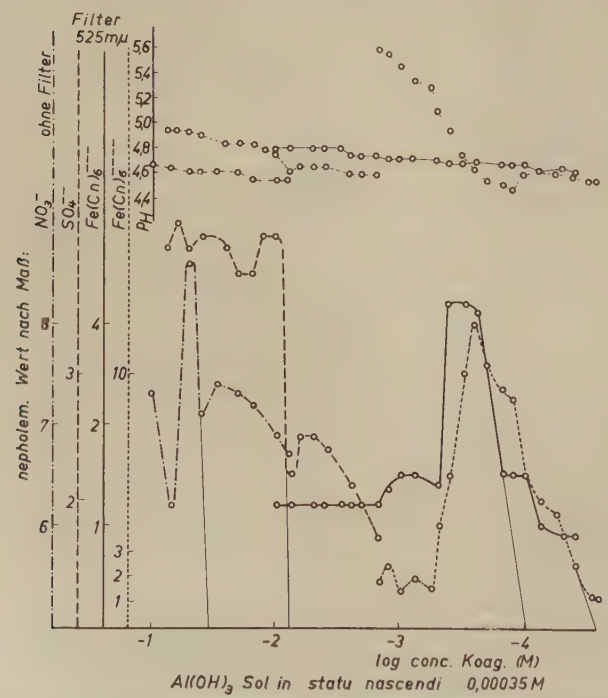


Abb. 6. 10-Minuten-Nephelogramme für $Al(OH)_3$-Sol in statu nascendi bei Konzentration $3{,}5 \cdot 10^{-4}$

Weiter ist sichergestellt, daß die Koagulationswerte unserer Anionen bei Solen im statu nascendi niedriger sind, außer beim zweiwertigen Sulfat-Ion und einer Solkonzentration von $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ M/l bis $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ M/l.

Auf die Koagulation hat der Zustand der Lösung sowie der Zustand der Kolloidteilchen Einfluß (4). Deswegen spielt unter sonst gleichen Bedingungen im System bei der Koagulation die Gesamtsumme der Ladungen der Kolloidteilchen sowie auch die Konzentration des Sols die entscheidende Rolle (5). Mit Verringerung der Konzentrationen der Reaktionskomponenten wird auch die Zahl der dispergierten Teilchen verringert und damit auch die Wahrscheinlichkeit ihres Zusammentreffens mit flockenden Gegenionen, sowie die Wahrscheinlichkeit des gegenseitigen Zusammenstoßes der Solteilchen. Stabilisierendes Ion ist das dreiwertige Aluminium. Zum Neutralisieren dieses Ions kommen in Betracht die Ladungen eines dreiwertigen oder eines vierwertigen Anions oder die Ladungen dreier einwertigen oder zweier zweiwertigen Anionen. Die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes von einem Solteilchen mit zwei Ionen (Dreierstoß) ist kleiner und mit drei Ionen (Viererstoß) noch kleiner als die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes eines Teilchens mit einem Ion (Zweierstoß) bei gleicher Konzentration. Deswegen wachsen die Koagulationswerte für einwertige und zweiwertige Anionen mit Konzentrationsabnahme der positiven Aluminiumhydroxydsole an. Für dreiwertige und vierwertige Anionen ändern sie sich proportional zur Solkonzentration. Bei einwertigen und zweiwertigen Anionen hat der Faktor der Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes entscheidenden Einfluß. Bei drei- und vierwertigen

Anionen, im konkreten Fall, wird die Konzentration des Sols überwiegen. Die Unterschiede zwischen den Koagulationswerten eines einwertigen und eines mehrwertigen Ions bei einem Sol in statu nascendi sind kleiner als die Unterschiede bei fertigen Solen, weil diese Sole durch die Kinetik des Adsorptionsvorganges kleinere Mengen des stabilisierenden Ions adsorbieren können. In Sole. Damit bestätigt sich die Bedeutung des Zustandes der Solteilchen. Bei nascentem Sol erniedrigt eine kleinere Menge des Gegenions, welches adsorbiert ist, noch mehr die Wahrscheinlichkeit zum Neutralisieren der Teilchenladungen durch zweiwertige Ionen. Wenn die Konzentration des positiven Aluminiumhydroxyds in statu nascendi abnimmt, steigen die Koagulationswerte für

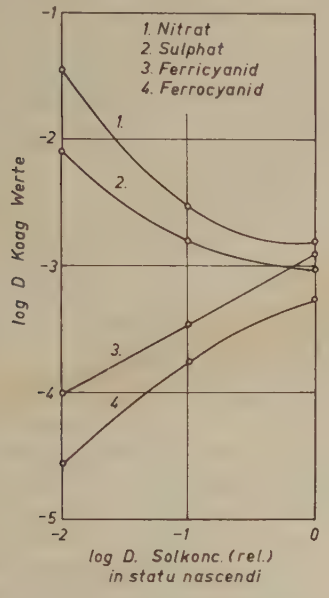


Abb. 7. Kurven der Koagulationswerte einzelner Elektrolyten für Aluminiumhydroxydsol in statu nascendi

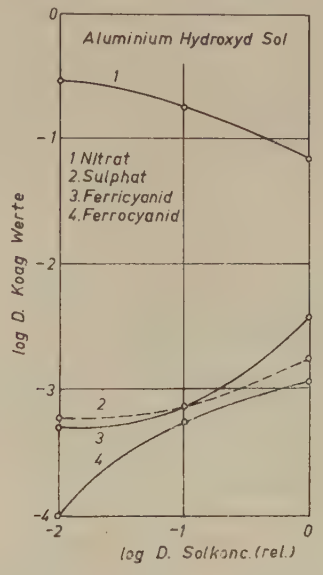


Abb. 8. Kurven der Koagulationswerte einzelner Elektrolyten für fertiges Aluminiumhydroxydsol

Zusammenhang des Verlaufs der Adsorptionsisotherme müssen die Differenzen zwischen der Koagulationswerten verschiedenwertiger Ionen kleiner werden, wenn die Menge des Absorptivs – welches man neutralisieren muß – kleiner ist. Wegen schwächerer Adsorption der Gegenionen bei Solen im status nascendi sind auch die Koagulationswerte unseren Anionen für diese Sole kleiner als die entsprechenden Werte für die fertigen Sole. Eine Ausnahme bildet das zweiwertige Sulfat-Ion bei einer Solkonzentration von $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ M/l und $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ M/l, weil die Koagulationswerte für dieses Anion bei nascenten Solen umgekehrt proportional der Solkonzentrationen sind. Bei fertigen Solen bleiben sie konstant oder können etwas mit der Solkonzentration ansteigen. Für fertige positive Aluminiumhydroxydsole sind die beiden früher erwähnten Faktoren – Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes und Solkonzentration – im Gleichgewicht für zweiwertiges Sulfat, maßgeblich wegen des stärkeren Adsorptionsvermögens der fertigen Sulfat und werden größer als die für die fertigen Sole.

Während die *Schulze-Hardy*-Regel auch hier bestätigt wird, ist die Anwendung der *Burton-Bishop*-Regel bei nascentem Sol begrenzt. Hieraus ersieht man den Einfluß der Soldarstellung auf die Anwendung beider Koagulationsregeln.

Bei den Messungen haben teilweise mitgewirkt meine Mitarbeiterinnen *O. Mastilović*, *J. Radojković* und *O. Marić*.

Zusammenfassung

Um den p_H-Bereich zu bestimmen, in welchem kolloides positives Aluminiumhydroxyd und in welchem Aluminat entsteht, überprüfen wir die Flockungskurve des Systems $Al(NO_3)_3$/KOH unter gleichzeitiger Beobachtung der p_H-Werte und des Vorzeichens der Teilchenladung. Danach wurden die Bedingungen der Entstehung einer festen Phase zwischen dreiwertigem Aluminium-Ion und dem Anion untersucht, welches als Koagulator verwendet wird. Für Aluminiumhydroxydsol in statu nascendi verschiedener Konzentrationen wurden die Koagulationswerte verschiedenwertiger Anionen wie Nitrat, Sulfat, Ferricyanid und Ferrocyanid be-

stimmt, welche in Form ihrer Kaliumsalze vorliegen. Ein Vergleich zwischen diesen Werten und denen für vollständige Sole zeigt den Einfluß der Art der Solentstehung auf die Koagulationswerte dieser Elektrolyte.

Die *Schulze-Hardy*-Regel wird bestätigt. Die Anwendung der *Burton-Bishop*-Regel ist begrenzt. Bei Kaliumferricyanid und Kaliumferrocyanid können wir den Dissoziationsgrad dieser Anionen aus ihren Koagulationswerten ersehen.

Schrifttum

1) *Krleža, F.*, Glasnik Društva Hem. i teh. NR Bosne i Hercegovine **6**, 27 (1957).
2) *Matijević, E., M. Kerker*, J. Physic. Chem. **62**, 1271 (1958).
3) *Pauli Wo, A. Laub*, Kolloid-Z. **80**, 178 (1937).
4) *Težak, B., E. Matijević, K. Schulz*, J. Phys. Chem. **55**, 1567 (1951).
5) *Kruyt H. R., van der Spek*, J. Kolloid-Z. **25**, 1 (1919).

Aus dem Institut für Ernährung in Potsdam-Rehbrücke der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Die papierchromatographische Trennung von Stärkekomponenten

Von M. Ulmann und M. Richter

Mit 8 Abbildungen in 44 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 22. Oktober 1959)

1. Einführung: Zur Inhomogenität der Stärke und der Stärkefraktionen

Bei der Frage nach der Inhomogenität der Stärke und der Stärkefraktionen handelt es sich um einen recht komplizierten Problemkomplex. Die hier vorliegenden Schwierigkeiten sind sowohl in der komplexen Natur des organisch gewachsenen Stärkekornes begründet, wie auch im bisherigen Fehlen einer wirklich exakten Begriffsbestimmung, betreffend die beiden Grundkohlenhydrate der Stärke, das Amylopektin und die Amylose.

Auf dem Gebiet der Stärke und der Stärkekomponenten kann eine Fraktionierung des hochpolymeren Gesamtkohlenhydrates nach verschiedenen Richtungen hin erwartet werden. Bei den zahlreichen Fraktionierungsversuchen ist in erster Linie eine Trennung und damit ein gesonderter Nachweis der beiden großen Kohlenhydratgruppen, des Amylopektins und der Amylose, nebeneinander angestrebt worden. Hierbei hat man es mit einer Fraktionierung nach konstitutiven Merkmalen zu tun. Darüberhinaus wäre von Interesse ein gesonderter Nachweis von eventuellen chemischen Veränderungen der beiden großen Kohlenhydratgruppen, wie auch von Dextrinen oder anderen Abbauprodukten oder einer Fraktionierung in dieser Richtung. Aber auch eine Fraktionierung nach dem Polymerisationsgrad käme in Betracht, sowohl beim Amylopektin als auch bei der Amylose, wie auch bei eventuell vorliegenden Abbauprodukten. Endlich könnten sich auch kolloidchemische Lösungszustände bei Fraktionierungsversuchen bemerkbar machen. Man hat es, wie ersichtlich, bei der Stärke mit einer Inhomogenität nach verschiedenen Richtungen hin zu tun und damit mit einer großen Mannigfaltigkeit von Fraktionierungsmöglichkeiten.

Dementsprechend ist auch immer wieder versucht worden, durch Anwendung physikalisch-chemischer, elektrochemischer, kolloidchemischer und anderer Methoden eine Fraktionierung der Stärkesubstanz durchzuführen, um so Beiträge zu den Dispergierungsverhältnissen der Stärke und zur Konstitutionsaufklärung des Stärkekornes zu erlangen. Die meisten der älteren dieser Versuche führten jedoch nicht zu Fraktionen, denen eine größere Einheitlichkeit zugesprochen werden konnte und die für die Zusammensetzung des Stärkekornes wirklich charakteristisch waren. Einen entscheidenden Beitrag in dieser Hinsicht erbrachten erst fermentative und chemische Methoden zur Strukturaufklärung von Stärkefraktionen. Insbesondere auf Grund letzterer Arbeiten ergab sich dann seinerzeit der gesicherte Nachweis des Nebeneinanderbestehens von zwei sich in der Verzweigungsart unterscheidenden großen Kohlenhydratgruppen, dem Amylopektin und der Amylose. Damit war eine erste Ordnung auf dem Gebiet der Stärkeinhomogenität gewonnen worden. Auch gelang es, verschiedene Verfahren auszuarbeiten, um das Amylopektin und die Amylose im präparativen Maßstab voneinander zu trennen und bei Vorliegen von nur kleinen Substanzmengen diese mit Hilfe einer Al_2O_3-Säule nebeneinander nachzuweisen. Inwieweit jedoch eine weitere Aufteilung der beiden Grundbestandteile der Stärke möglich ist, darüber fehlen bisher gesicherte Angaben. Dabei wäre zum mindesten eine Nachweis-

methode von den nach der einen oder anderen Richtung hin sich unterscheidenden Komponenten einer Stärkedispersion für die Kenntnis auch des Stärkekornes selbst von größtem Wert.

In diesem Zusammenhang muß jedoch an die nicht immer ganz eindeutige Begriffsbestimmung des Amylopektins und der Amylose erinnert werden. Das heißt, es ist nicht immer klar gesagt, was das Hauptkriterium dieser zwei Grundfraktionen der Stärke sein soll. Oder aber es fragte sich häufig, wonach fraktioniert worden ist, oder welche Merkmale einzelner Stärkebestandteile zu einer Fraktionierung geführt haben. Es ist vielfach nicht eindeutig zu erkennen, ob die nach einem Trennungsverfahren gewonnenen Fraktionen mit nach einem anderen Verfahren gewonnenen bzw. nachgewiesenen Fraktionen wirklich identisch sind. Sicher deckt sich nicht exakt die Unterteilung „verzweigtkettig" – „geradkettig" mit „Komplexverbindung mit Jod violett" – „Komplexverbindung mit Jod blau" oder mit „nicht fällbar durch höhere Alkohole" – „ausfallende Additionsverbindung mit höheren Alkoholen", oder mit „Adsorption an saurem Al_2O_3" – „nicht adsorbierbar durch saures Al_2O_3". Man darf bei der Amylopektingruppe nicht „verzweigtkettig" mit „Komplexverbindung mit Jod violett", mit „durch höhere Alkohole nicht fällbar" oder mit „Adsorption an saurem Al_2O_3" gleichsetzen. Das Gleiche gilt entsprechend für Amylose. Die Unsicherheit in der Definition der Begriffe Amylopektin und Amylose kann leicht dazu führen, daß durch verschiedene Fraktionierungsmethoden sich nicht deckende Ergebnisse erhalten werden.

Berücksichtigt man die in dem Vergleich verschiedener Fraktionierungsverfahren und ihrer Auswertung liegenden Unsicherheiten, so ist es nicht weiter verwunderlich, daß über die Art und den Grad der Inhomogenität von Stärken verschiedenen pflanzlichen Ursprunges und ihrer Lösungen noch recht große Unklarheit herrscht. Herauszustellen ist dabei insbesondere die Frage, inwieweit sich die Fraktionen des Amylopektins und der Amylose im Hinblick auf konstitutionelle oder andere Unterschiede (Verzweigungsgrad, DP) noch weiter fraktioniert aufteilen lassen.

2. Grundsätzliches zum papierchromatographischen Verhalten von niedermolekularen und hochpolymeren Stoffen und spezielle Probleme einer Stärke-Papierchromatographie

Bei der unbefriedigenden Sachlage betreffend zahlreiche Fragen der Stärkeinhomogenität fragt es sich, inwieweit hier papierchromatographische Methoden Einblicke in diese Verhältnisse liefern können.

Die Bedeutung papierchromatographischer Methoden für die chemische Analytik und für die Aufklärung kompliziert aufgebauter Verbindungen oder komplizierter Substanzgemische bei minimalen Stoffmengen braucht nicht mehr besonders betont zu werden. Es handelt sich hier in erster Linie um die Trennung von niedermolekularen Zuckern und Aminosäuren, ganz allgemein um in organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindungen, daneben aber auch um anorganische Kationen. Geht man zu höhermolekularen Stoffen über, so erleidet die Anwendung der Papierchromatographie starke Einschränkungen, was in erster Linie auf einen Mangel an geeigneten Lösungsmitteln für diese Stoffe zurückzuführen ist. Dazu kommt ein unübersichtlicher Lösungszustand vieler dieser Hochpolymeren, wie auch eine stark verringerte oder ungenügende Lauffähigkeit, die recht verschiedene Gründe haben kann. Das gilt auch für die Gebiete der Proteine und der Kohlenhydrate, wie Zellulose und Stärke, wo die Papierchromatographie wohl verschiedentlich hat wertvolle Aufklärungsarbeit leisten können, aber nur indirekt, durch Untersuchung von hydrolytischen Spaltprodukten dieser Hochpolymeren, durch den Nachweis und die Bestimmung von Aminosäuren und Zuckern. In allen diesen Fällen von niedermolekularen, in verschiedensten organischen Lösungsmitteln löslichen Stoffen hat man es vorwiegend mit einer Verteilungschromatographie zu tun, in anderen Fällen dagegen, so vielfach bei anorganischen Kationen oder Anionen, mit einer Adsorptionschromatographie. Während die Grundlage der papierchromatographischen Trennung organischer Substanzen in den meisten Fällen auf der auswählenden Löslichkeit derselben zwischen einem organischen Lösungsmittel und Wasser beruht, wobei das Wasser von einem indifferenten Träger wie der Zellulose als Diffusionsmedium getragen wird, hat man es bei anorganischen Verbindungen offensichtlich mit einem ganz anderen Trennungsmechanismus zu tun. Von den durch das sich fortbewegende Wasser mitgeführten anorganischen Kationen werden die schwächer adsorbierten Kationen durch die eine stärkere Adsorbierbarkeit zeigenden Kationen verdrängt, so daß es schließlich zur Ausbildung von aneinander dicht anschließenden Zonen kommt. Es liegt hier im wesentlichen eine Verdrängungschromatographie vor.

Gegenüber der papierchromatographischen Untersuchung von einfachen Kohlenhydraten, wie Mono-, Di- und Oligosacchariden, bietet die Stärke-Papierchromatographie eine ganze Reihe von besonderen Problemen, die in der Zusammensetzung des Stärkekornes und dem konstitutiven Aufbau von dessen Bestandteilen sowie den damit in Zusammenhang stehenden Lösungsverhältnissen begründet sind. Außerdem ergeben sich mannigfache Schwierigkeiten und Komplikationen beim Versuch, eine Stärkepapierchromatographie aufzubauen, auch durch die Tatsache, daß Stärken verschiedener pflanzlicher Herkunft, abgesehen von ihrer verschiedenen Zusammensetzung, eine verschiedene Dispergierbarkeit in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel zeigen. Darüber hinaus dürften die Herstellungsbedin-

gungen von Stärkedispersionen nicht ohne Einfluß auf den Lösungszustand der einzelnen Stärkeanteile sein. Man wird daher zur näheren papierchromatographischen Charakterisierung einer bestimmten Stärke nicht nur von einer Lösung, sondern von einer Reihe von verschieden hergestellten Lösungen ausgehen müssen.

Die wenigen bisher bekannt gewordenen Hinweise auf Möglichkeiten zur papierchromatographischen Trennung der Kohlenhydratkomponenten des nativen Stärkekornes sind nicht sehr erfolgversprechend. Erwähnenswert ist nur ein Versuch von *S. Kawamura* und *M. Tada* (1), die durch Anwendung einer 35%igen $HClO_4$ bei auf einen Papierstreifen aufgetragener Leguminosenstärke die Amylose vom Amylopektin abtrennten, um die Mengen ersterer anschließend durch amperometrische Titration und durch spektralphotometrische Messung der Färbung des Amylose-Jod-Komplexes zu bestimmen.

Auf auch nicht weiter ausgebaute Versuche zur Aufteilung von Stärke und Dextrinen durch Elektrophorese kann hier nur hingewiesen werden. Im allgemeinen wird dabei mit Boratpuffern gearbeitet unter Verwendung von Glasfaserpapier als Träger (2, 3) und nur selten mit Papier (4).

Hauptgrund für das bisherige Fehlen einer Stärke-Papierchromatographie dürfte sein, daß die Stärke als hochmolekulares Kohlenhydrat wohl unter bestimmten Bedingungen in Wasser in Lösung gebracht werden kann, jedoch nicht in den bei niedermolekularen Kohlenhydraten üblichen Lösungsmittelgemischen löslich ist. Diese Lösungsmittelgemische enthalten in der Regel höhere Alkohole, welche auf in wässerigen Lösungen vorliegende Stärkebestandteile fällend wirken. Auch eine unterschiedliche Löslichkeit einzelner Komponenten in zwei sich nicht mischenden Flüssigkeiten ist bisher bei der Stärke nicht nachgewiesen worden. Somit ist eine einfache Übertragung der zum Nachweis und zur Trennung von Mono-, Di- und Oligosacchariden angewandten papierchromatographischen Methodik auf die Grundkomponenten des Stärkekornes nicht so ohne weiteres möglich.

Dagegen könnte die verschiedene Adsorption einzelner Stärkekomponenten an Zellulose als selektiv verteilendes Prinzip Möglichkeiten einer papierchromatographischen Fraktionierung der Stärke bieten, ähnlich wie *M. Ulmann* (5) zeigen konnte, daß die Al_2O_3-Säule in wäßriger Lösung befindliche Amylose und Amylopektin selektiv zu trennen vermag. Bekanntlich wird Amylose im Gegensatz zu Amylopektin von Zellulose adsorbiert, welche Tatsache verschiedentlich zur fraktionierten Trennung dieser beiden Kohlenhydratgruppen in Vorschlag gebracht worden ist (6, 7). Daß jedoch dieses Trennungsverfahren nicht einwandfrei arbeitet, wurde in speziellen Untersuchungen zur Wirkung von Zellulose (8), insbesondere von Baumwolle (9), auf die Stärke mit Hilfe der Stärke-Al_2O_3-Chromatographie gezeigt. Es ergab sich, daß Zellulose unter bestimmten Umständen auch Amylopektinanteile festzuhalten vermag; außerdem besteht die Gefahr, daß Zellulose auf die Stärkebestandteile verändernd einwirkt, ja einen beginnenden Abbau zu Dextrinen begünstigt.

Mit der Möglichkeit einer fraktionierten Aufteilung eines Substanzgemisches auf dem Papier hat man es aber erst mit der einen Seite der Papierchromatographie zu tun. Ein weiteres Problem liegt in der Nachweismöglichkeit der auf dem Papier getrennt vorliegenden Substanzen. Bei der Ähnlichkeit von Zellulose und Stärke werden im allgemeinen bei niederen Kohlenhydraten anwendbare Farbstoffe bei auf Chromatographiepapier adsorbierten Stärkeanteilen versagen. Mit dem Jod, das mit Stärke bekanntlich Blaufärbung gibt, das heißt einen blauen Komplex mit Amylose und einen violetten mit Amylopektin, und das auch mit Dextrinen teilweise zu farbigen Verbindungen führt, dürfte man jedoch in vielen Fällen ein geeignetes Nachweisreagenz haben.

Bei dieser Arbeitsweise, bei Anwendung von Jod als Nachweisreagenz, sind gleichzeitig die beiden Grundkohlenhydratgruppen der Stärke definiert. Das heißt, mit Amylopektin werden alle Stärkeanteile bezeichnet, die mit Jod Violettfärbung geben, mit Amylose solche, die einen blauen Komplex bilden.

3. Das papierchromatographische Verhalten von Kartoffelstärkedispersionen und die angewandte Methodik

Vorversuche mit verdünnten, wässerigen Dispersionen von verkleisterter Kartoffelstärke ergaben bei Anwendung einer bei niedermolekularen Kohlenhydraten üblichen papierchromatographischen Technik nur unübersichtliche Verhältnisse. Trägt man die zu untersuchende Stärkedispersion als Startfleck auf einen Papierstreifen auf, wobei es notwendig ist, größere Lösungsmengen anzuwenden, da andernfalls ein Nachweis von Stärkeanteilen mit Jod nicht gelingt, und wird aufsteigend chromatographiert, so findet man bei Verwendung von Wasser als Laufmittel wohl, daß ein sehr geringer Teil der Stärkesubstanzen wandert; befriedigend sind diese Chromatogramme jedoch nicht.

Offensichtlich überschneiden sich hier eine Reihe von Diffusions- und Adsorptionsvorgängen, was bei den verschiedenen Lösungszuständen von in einer wässerigen Dispersion befindlichen Stärkeanteilen wohl auch nicht anders zu erwarten ist.

Erfolgversprechender erwies sich eine andere Arbeitsmethodik unter Verwendung von 2 × 13 cm großen Streifen Chromatographiepapier (Schleicher & Schüll, 2043 bm), die weitgehende Einblicke in das papierchromatographische Verhalten von Stärkedispersionen und damit in die Lösungszustände der Stärke, beziehungsweise ihrer Aufbaukomponenten, ermöglichte.

Es wurden mit einer Startmarke bei 1,5 cm und einer 1,0 cm darüber befindlichen Marke versehene Papierstreifen, wie Abb. 1 zeigt,

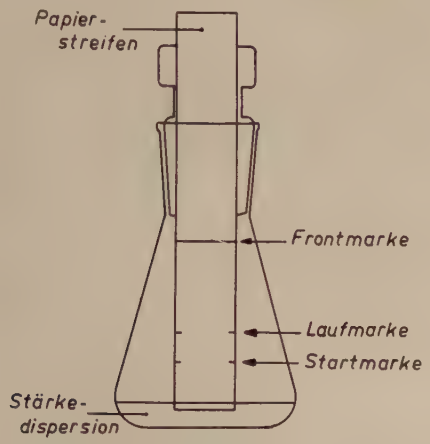


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Stärke-Papierchromatographie

derart in einen 100 ml Weithals-Schliff-Erlenmeyerkolben, in dem sich die zu untersuchende wässerige Stärkedispersion von 0,1% befand, eingehangen, daß sie 2–3 mm in die Lösung eintauchen. Nachdem die Flüssigkeit bis zur Startmarke gewandert war, wurde der Papierstreifen herausgezogen, und nachdem sich die noch anhaftende Lösung weiter bis zur oberen Laufmarke verteilt hat, der Papierstreifen zur Fixierung der Stärkesubstanz bei 60° getrocknet. Einlegen in verdünnte Jodlösung ergab das in Abb. 2, a und b, letzteres nach Höhersteigenlassen der Stärkedispersion, gewonnene Bild. An ein unteres Violettblau (vbl) schließt sich ein blauviolett (blv) an, das bei längerer Versuchsdauer in ein Blau (bl) übergeht. Die Übergänge der einzelnen Zonen und die Unterschiede der Farbnuancen sind wenig differenziert. Man hat es hier nur mit einer Vorfraktionierung der Stärke zu tun. Ein besserer Trenneffekt läßt sich durch eine zusätzliche Elutionsentwicklung vermittels eines Laufmittels erreichen. Es empfiehlt sich daher, nachdem die zu untersuchende Lösung die 1 cm-Marke erreicht hat, den Papierstreifen in einem zweiten Erlenmeyerkolben in entsprechender Weise in ein Laufmittel einzuhängen. Dieses läßt man bis zu einer vom unteren Papierrand 5,5 cm entfernten Frontmarke aufsteigen. Als Laufmittel hat sich eine bei Zimmertemperatur gesättigte wässerige J-Lösung als geeignet erwiesen. Bei dieser Arbeitsweise läßt sich das Auftreten der einzelnen farbigen Zonen fortlaufend verfolgen. Dient Wasser oder verdünnte NaOH-Lösung als Laufmittel, was in bestimmten Fällen zweckmäßiger sein kann, wird der Papierstreifen nach Erreichen einer bestimmten Laufhöhe der Wasserfront aus dem Laufmittel herausgenommen und bei 60° getrocknet, wonach die Stärkebestandteile auf ihm durch eine verdünnte Jodlösung oder durch Joddampf sichtbar gemacht werden.

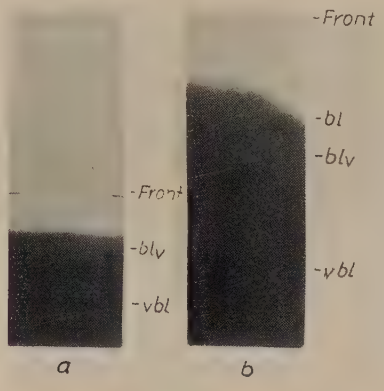


Abb. 2. Vorfraktionierung einer auf Papier hochsteigenden Stärkedispersion bei verschiedener Steighöhe: a = 25 mm, b = 55 mm. (bl = blau, v = violett)

Für die Herstellung der ersten Chromatogramme wurden nicht durch Verkleisterung, sondern durch Dispergierung der Stärke in Alkali gewonnene 0,1%ige Stärkelösungen verwendet. Bei Anwendung von Alkali ist eine weitergehende und gleichmäßigere Dispergierung der Stärke zu erwarten als bei der üblichen Stärkeverkleisterung.

Zu einer Aufschlämmung von 100 mg handelsüblicher Kartoffelstärke in 1 ml Wasser wurde 1 ml 2n NaOH gegeben und nach Lösen bei Zimmertemperatur nach etwa 30 min durch Verdünnen mit Wasser auf 100 ml die Konzentration der NaOH auf 0,02 n erniedrigt. Es resultierte eine klare, schwach opake Stärkedispersion, die anschließend unter Verwendung von verschiedenen Laufmitteln auf Papier chromatographiert wurde.

Die trennende Wirkung von drei verschiedenen, als Laufmittel verwendeten Flüssigkeiten: Wasser, mit Jod bei Zimmertemperatur gesättigtes Wasser und 0,2 n NaOH zeigen die Chromatogramme der Abb. 3. Man hat eine mehr oder weniger deutliche Aufteilung in mit Jod eine verschiedene Farbtönung gebende Zonen, die einzelnen Stärkekomponenten beziehungsweise ihren Komplexen mit Jod, zugeordnet werden können. Wie oben definiert, soll in vorliegender Arbeit ein blauer Jodkomplex der Amylose und ein violetter dem Amylopektin zugeschrieben werden.

Wie ersichtlich, findet sich direkt über dem Eintauchgebiet der Papierstreifen in die Stärkelösung eine blauviolette (blv) Zone, oder besser gesagt, eine blaue (bl_1), von

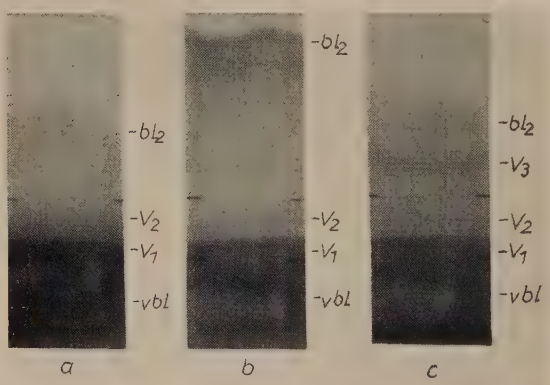


Abb. 3. Papierchromatogramme der durch Alkali dispergierten Kartoffelstärke bei Verwendung verschiedener Laufmittel: a = Wasser, b = mit Jod gesättigtes Wasser, c = 0,2 n NaOH. (bl = blau, v = violett)

violett (v_1) mehr oder weniger überlagerte Zone. Eine zweite blaue (bl_2) Zone tritt oben unter der Lösungsmittelfront auf; sie ist bei den mit wässeriger Jodlösung als Laufmittel erhaltenen Chromatogrammen besonders deutlich. Über der schon genannten violetten Zone (v_1) befindet sich eine unmittelbar darüber anschließende, schwächer gefärbte violette Zone (v_2), und bei Verwendung von wässeriger NaOH-Lösung als Laufmittel noch eine dritte violette Zone (v_3). Dehnt man die Versuche über einen längeren Zeitraum aus und läßt man damit das Laufmittel höher steigen, so wandert sowohl die obere Amylosezone (bl_2), wie auch die obere Amylopektinzone (v_3) (letztere mit der Alkalifront) mit, während die übrigen Zonen nicht weiter getrennt werden.

Als wichtigstes Ergebnis der papierchromatischen Versuche mit den alkalisch-wässerigen Stärkedispersionen ist die Möglichkeit des getrennten Nachweises von Amylopektin und Amylose nebeneinander anzusprechen. Darüber hinaus läßt die angewandte Arbeitsmethodik erkennen, daß beide Grundaufbaukomponenten der Stärke uneinheitlich sind; man hat es mit zwei Amylosefraktionen und mit maximal drei Amylopektinfraktionen zu tun. Inwieweit die eingetretene Fraktionierung der 0,1%igen Stärkedispersion auf Grund von verschiedenen Lösungszuständen einzelner Stärkebestandteile, beziehungsweise ihres konstitutiven Aufbaues oder ihres Polymerisationsgrades, erfolgt ist, bleibt vorläufig dahingestellt. Auch über den Einfluß des Chromatographieträgers, der Zellulose, auf die Verteilung der einzelnen Stärkekomponenten können vorläufig keine Aussagen gemacht werden. Auffällig ist, daß die eine Amylosefraktion auf dem Papier mit dem Laufmittel wandert, obwohl die Zellulose allgemein als Adsorptionsmittel für Amylose angesprochen wird.

Was den Mechanismus der papierchromatographischen Trennung der einzelnen Stärkebestandteile betrifft, so dürfte man es in erster Linie mit einer Kapillaranalyse zu tun haben, wie sie bereits vor über 100 Jahren von *F. F. Runge* (10) in Vorschlag gebracht worden ist und die auch die Grundlage der Trennung von Kationen und Anionen anorganischer Salze bildet, und nicht mit einer beispielsweise bei der Trennung von Zuckern vorliegenden Verteilungschromatographie. Die bei den anorganischen Salzen ablaufende Verdrängungschromatographie, wobei es zur Erzielung eines Trenneffektes im wesentlichen auf eine verschiedene Löslichkeit der Kationen oder Anionen im Laufmittel ankommt, erleidet im Falle der Stärke insofern eine Störung, als die an sich in Wasser gegenüber Amylopektin leichter dispergierbare Amylose von dem Zelluloseträger adsorptiv festgehalten wird und dadurch nicht von dem in Wasser schlechter löslichen Amylopektin verdrängt werden kann. Falls man annimmt, daß einzelne Stärkeanteile in einem kolloiddispersen Zustande vorliegen, so ist es von Interesse, darauf hinzuweisen, daß sich auch 0,5 bis 1,0%ige Lösungen von Kolloidgraphiten auf Papier aufsteigend chromatographieren lassen (11). Sehr leicht lösliche Verbindungen laufen im Rahmen der Kapillaranalyse mit der Lösungsmittelfront oder gleich hinter ihr. Im Fall der Stärke trifft das für eine Amylosefraktion und eine Amylopektinfraktion zu, wobei es sich im Falle der Amylose um einen Amylose-Jod-Komplex handeln dürfte, der so schnell wandert. Verwendet man nämlich als Laufmittel nur Wasser oder 0,2 n NaOH anstatt einer wässerigen Jodlösung, so erscheint diese Amylosefraktion viel weniger ausgeprägt (Abb. 3).

4. Papierchromatographische Hinweise betreffend den Lösungszustand von durch Wasser bei höherer Temperatur verkleisterter Kartoffelstärke

Berücksichtigt man, daß der Aufbau einer wässerigen Stärkedispersion und der Lösungszustand der Stärkekomponenten wesentlich von den Herstellungsbedingungen der Dispersion abhängen, so ist es von be-

sonderem Interesse, zu untersuchen, inwieweit die Papierchromatographie Einblicke in diese Verhältnisse zu geben vermag. Es wurden daher eine Reihe von 0,1%igen Kartoffelstärkedispersionen, die unter verschiedenen Bedingungen von Temperatur und mechanischer Einwirkung gewonnen worden waren, vergleichend papierchromatographisch untersucht. Während üblicherweise zur Herstellung von wässerigen Stärkedispersionen bei Siedetemperatur (entsprechend etwa 103° der Dispersion) verkleistert wird, wurde ein Teil der Dispersionen auch durch mildere Temperatureinwirkung (99 bis 100°) durch Einstellen einer 0,1%igen Stärkesuspension in ein siedendes Wasserbad für 10 Minuten bei vorsichtigem Umschwenken gewonnen. Ein Teil der bei 100° und 103° erhaltenen Dispersionen ist weiterhin für 2 Minuten kräftig geschüttelt worden, wodurch sich, wie seinerzeit (12) mit Hilfe einer Al_2O_3-Säule gezeigt werden konnte, eine Aufteilung höherer Amylopektinanteile erreichen läßt; ein anderer Teil der Stärkedispersionen wurde 15 Minuten bei 3000 U/min zentrifugiert und die anfallende klare Lösung für die Chromatogramme verwandt. Tabelle 1 bringt die zur chromatographischen Untersuchung gelangten verschieden hergestellten Dispersionen von Kartoffelstärke mit Angabe des äußeren Aussehens derselben. Von jeder der angegebenen wässerigen Kartoffelstärke-Dispersionen wurden Papierchromatogramme hergestellt, wobei in jedem Falle vergleichsweise mit allen drei oben angegebenen Laufmitteln gearbeitet wurde: Wasser (*a*), bei Zimmertemperatur mit Jod gesättigtes Wasser (*b*) und 0,2 n NaOH (*c*). In Abb. 4 sind die mit den bei 100° hergestellten Dispersionen erhaltenen Papierchromatogramme schematisch wiedergegeben, während Abb. 5 die mit wässeriger Jodlösung als Laufmittel erhaltenen Chromatogramme auch in Originalphotographie bringt.

Wie ersichtlich, hat man, was die Amylose betrifft, ganz wie bei den mit Hilfe von NaOH bei Zimmertemperatur hergestellten Stärkedispersionen, auch beim Dispergieren der Kartoffelstärke bei 100° in Wasser sowohl im Falle der weiter nicht behandelten Dispersion (I), wie auch nach dem Schütteln (II) und nach Abzentrifugieren von gröberen Anteilen (III) zwei blaue Zonen. Die breitere untere Zone ist im Falle von I und II mehr oder weniger von violett überdeckt; die schmale obere blaue Zone tritt wiederum bei Anwendung von mit Jod gesättigtem Wasser als Laufmittel (*b*) am deutlichsten hervor.

Tabelle 1

Zur papierchromatographischen Untersuchung gelangte, verschieden hergestellte wässerige Dispersionen von Kartoffelstärke

	Temperatur	Weiterbehandlung	Äußeres Aussehen der Dispersionen
I	100°	—	trüb, kaum durchsichtig, sich absetzende Bestandteile
II	100°	kräftig geschüttelt	opak, gut durchsichtig, keine niedersinkenden Bestandteile
III	100°	abzentrifugiert	klar
IV	103°	—	opak, wenig sich absetzende Bestandteile
V	103°	kräftig geschüttelt	opak, keine sich absetzenden Bestandteile
VI	103°	abzentrifugiert	klar

Beim Amylopektin hat man kompliziertere Verhältnisse. Das Papierchromatogramm der weiter nicht behandelten Dispersion (I) läßt auf der in die zu untersuchende Dispersion eingetauchten Fläche und noch etwas darüber eine dunkelblauviolette Zone erkennen, diese fehlt bei der geschüttelten (II) und bei der zentrifugierten (III) Dispersion. Im Falle der geschüttelten Dispersion (II) sind die die Trübung veranlassenden Anteile der unbehandelten Dispersion, die auch die dunkelblauviolette Zone auf der in die Dispersion eingetauchten Fläche des Papierstreifens veranlaßt haben und die höher aggregierten Amylopektinanteilen zuzuschreiben sind, weiter zerteilt worden, als deren Folge eine violette Zone auftritt, die die untere blaue Amylosezone überlagert. Durch Zentrifugieren (III) lassen sich die durch Schütteln der Dispersion zerteilbaren Amylopektinanteile abtrennen. Auffällig ist, daß bei Anwendung von NaOH als Laufmittel (*c*) bei allen drei Dispersionen eine isolierte violette Zone (v_3) auftritt.

Während somit der Lösungszustand der Amylose in allen drei Lösungen ein verhältnismäßig einfacher ist, hat man überall eine unten befindliche breite (bl_1) und eine mit dem Laufmittel wandernde schmale blaue (bl_2) Zone, sind die Verhältnisse beim Amylopaktin komplizierter. Beim Dispergieren der Kartoffelstärke in Wasser bei 100° ist wohl die gesamte Amylose, aber nicht das Amylopektin dispergiert; es liegt in gröberen, suspendierten Partikeln vor und läßt sich abzentrifugieren. Bei mechanischer Bearbeitung der Dispersion werden sie jedoch dispergiert, unten eine breite violette Zone (v_1) gebend, welche die blaue Amylosezone (bl_1) überlagert.

Die Papierchromatogramme der bei 103° hergestellten Dispersionen von Kartoffelstärke wiesen vor allem darauf hin, daß durch die gegenüber den bei 100° gewonnenen Dispersionen erhöhte Temperatur der Lösungszustand der Amylose nicht weiter verändert wird, wohl aber ist auch das Amylopektin teilweise dispergiert worden. Eine Dispergie-

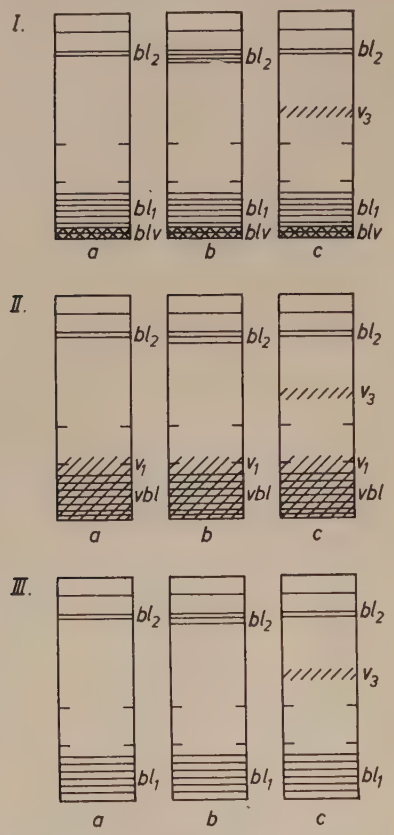


Abb. 4. Papierchromatogramme (schematisch) der bei 100° C in Wasser dispergierten Kartoffelstärke. I = Dispersion unbehandelt, II = Dispersion geschüttelt, III = Dispersion abzentrifugiert; Laufmittel: *a* = Wasser, *b* = mit Jod gesättigtes Wasser, *c* = 0,2 n NaOH. (bl = blau, v = violett)

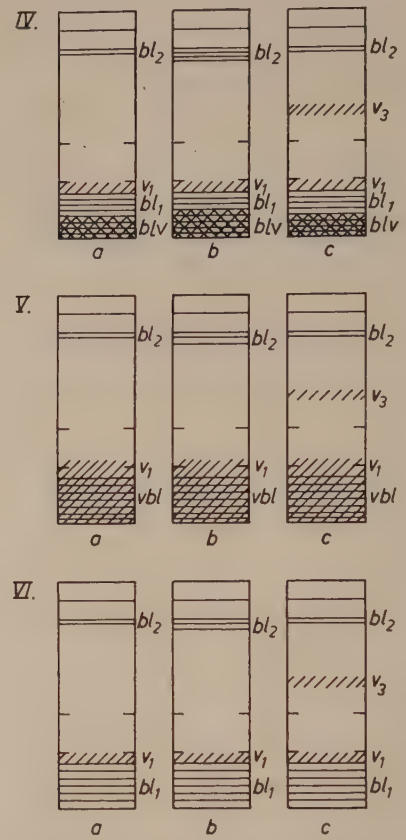


Abb. 6. Papierchromatogramme (schematisch) der bei 103° C in Wasser dispergierten Kartoffelstärke. IV = Dispersion unbehandelt, V = Dispersion geschüttelt, VI = Dispersion abzentrifugiert. Laufmittel: *a* = Wasser, *b* = mit Jod gesättigtes Wasser, *c* = 0,2 n NaOH. (bl = blau, v = violett)

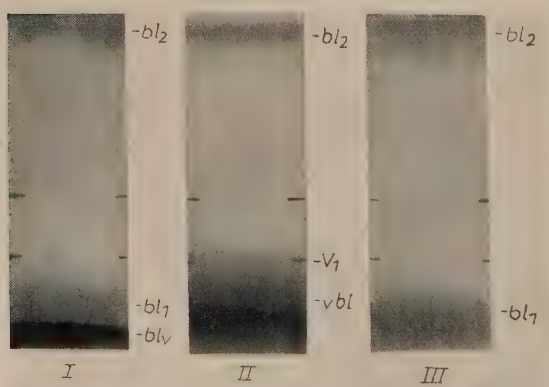


Abb. 5. Papierchromatogramme der bei 100° C hergestellten Kartoffelstärkedispersion bei Verwendung von mit Jod gesättigtem Wasser als Laufmittel. I = Dispersion unbehandelt, II = Dispersion geschüttelt, III = Dispersion abzentrifugiert. (bl = blau, v = violett)

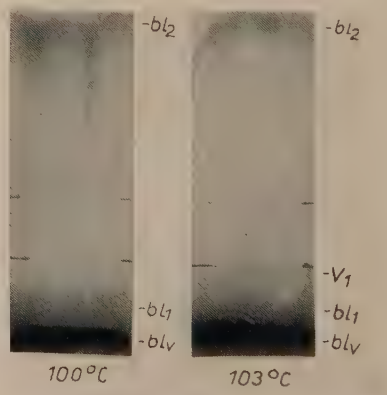


Abb. 7. Papierchromatogramme der bei verschiedenen Temperaturen in Wasser hergestellten unbehandelten Kartoffelstärkedispersionen bei Verwendung von mit Jod gesättigtem Wasser als Laufmittel. (bl = blau, v = violett)

rungstemperatur von 100° war hierzu nicht in der Lage. Abb. 6 bringt die erhaltenen Papierchromatogramme in schematischer Darstellung. In allen Fällen hat man zwei blaue Zonen der Amylose, von denen die untere dazwischen teilweise vom violett einer Amylopektinzone überlagert ist. Was das Amylopektin betrifft, so hat man bei der unbehandelten Dispersion (IV) auch eine dunkelblauviolette Zone in Höhe von etwa der Eintauchtiefe des Papierstreifens. Diese Zone ist, wie Abb. 7 zeigt, jedoch nicht so scharf abgegrenzt wie im Falle der bei 100° hergestellten Dispersion; außerdem hat man auch schon bei der unbehandelten Dispersion eine violette Zone, das heißt, durch die höhere Temperatur ist schon ein Teil des bei niederer Temperatur in grobdisperser Form vorliegenden Amylopektins weiter dispergiert worden. Durch Schütteln (V) wird sie vollständig dispergiert. Zentrifugiert man die bei 103° gewonnene Dispersion (IV) von den sich absetzenden Bestandteilen ab (VI), so zeigt das Papierchromatogramm über der unteren blauen (bl_1) Zone eine schmale violette (v) Zone.

5. Der Lösungszustand der Kartoffelstärke in wässerigen Dispersionen

Die gebrachten Papierchromatogramme von 0,1%igen Dispersionen von in üblicher Weise verkleisterter Kartoffelstärke (103°) von bei einer Temperatur von 99–100° dispergierter Stärke und mit Hilfe von Alkali erhaltenen Dispersionen haben mannigfaltige Einblicke in die Lösungsverhältnisse der Stärke und ihrer beiden Grundaufbaukomponenten, das Amylopektin und die Amylose, ergeben. Sowohl durch thermisch-wässerige, wie auch durch chemisch-wässerige Einwirkung auf Stärke kommt man zu wässerigen Dispersionen, die sich papierchromatographisch mehr oder weniger deutlich fraktioniert aufteilen lassen. Hierbei ist als wichtigster Befund die Möglichkeit des papierchromatographisch getrennten Nachweises von Amylopektin (violette Zonen) und Amylose (blaue Zonen) nebeneinander zu betrachten. In dieser Hinsicht gleichen sich grundsätzlich die durch thermische und die durch chemische Einwirkung erhaltenen wässerigen Stärkedispersionen, und erst in Hinblick auf eine weitere Aufteilbarkeit dieser beiden Kohlenhydratgruppen findet man Unterschiede.

Was das Amylopektin betrifft, so ist es bei höherer Temperatur in Wasser viel schwerer dispergierbar, als bisher angenommen worden ist. Es wird beim Erhitzen einer Stärkesuspension bis 100° noch nicht dispergiert, sondern es bleibt als Suspension von Amylopektinhäutchen bestehen. Man findet auf dem Papierchromatogramm nur blaue Zonen der Amylose. Die gleichen Verhältnisse hat man, wie *M. I. Knjaginitschew* (13) gezeigt hat, bei der Behandlung von Stärke mit einer 30%igen Natriumsalizylatlösung. Hierbei findet eine Aufteilung der Stärke in einen unlöslichen und einen löslichen Anteil statt. *M. Ulmann* (14) gelang es, mit Hilfe einer chromatographischen Al_2O_3-Säule nachzuweisen, daß sich nur die Amylose in der Natriumsalizylatlösung löst, während die unlöslichen Anteile aus Hüllenbestandteilen bestehen, die sich im Verlaufe des Quellungsvorganges des Stärkekornes durch Zusammenpressen von vorliegendem Amylopektin gebildet haben. Diese sich in wässerigen Lösungen mehr oder weniger leicht absetzenden Anteile, die sich auch abzentrifugieren lassen, werden durch mechanische Einwirkungen, schon kräftiges Schütteln der in der Lösung in Häutchenform vorliegenden Amylopektinpartikel genügt, weiter zerteilt, so daß sie nicht mehr abzentrifugierbar sind und zu einer papierchromatographischen Zonenbildung befähigt werden. Ein gleicher Effekt wird durch Temperaturerhöhung erreicht. Schon das Kochen einer Stärkesuspension, die übliche Verkleisterungsmethode, genügt, um größere Amylopektinpartikel mehr oder weniger weit zu zerteilen. Durch mechanische Einwirkung kann auch hier dieser Vorgang begünstigt werden. Letztere Befunde bestätigen die von *M. Ulmann* (12) gemachte Beobachtung, daß Dispersionen von verkleisterter Stärke bei Durchgabe durch eine Al_2O_3-Säule zu Beginn derselben eine schmale dunkelblauviolette Zone geben. Wurde die Stärkedispersion jedoch vorher kräftig geschüttelt, so zeigte die Al_2O_3-Säule diese Zone nicht mehr; gleichzeitig nahm jedoch die darunter liegende violette Zone an Breite zu. Es lag nahe anzunehmen, daß höhere Amylopektinaggregate durch den Schüttelprozeß weiter dispergiert worden sind. Wird die Dispergierung der Stärke unter der Einwirkung von Alkali genügend hoher Konzentration vorgenommen, so kommt es nicht zum Bestehenbleiben von unlöslichen Amylopektinanteilen. Das Amylopektin wird leicht in eine papierchromatographisch nachweisbare Fraktion, wie sie durch Einwirkung höherer Temperaturen oder mechanischer Einwirkung erhaltbar ist, übergeführt. Darüber hinaus ergibt Alkalibehandlung eine

weitere Fraktion (v_2). Bei Verwendung von 0,2 n NaOH als Laufmittel tritt zusätzlich auch bei der thermisch-wässerigen Dispergierung eine neue Fraktion (v_3) auf, die mit dem Laufmittel weiter nach oben geführt werden kann. Somit hat man in einer Stärkedispersion je nach den Herstellungsbedingungen derselben neben grobdispersen Teilchen von Amylopektin eine Hauptfraktion und zwei nur bei Gegenwart von Alkali, entweder bei Anwendung von Alkali zum Dispergieren der Stärke oder bei Anwendung als Laufmittel, nachweisbare Amylopektinfraktionen.

Im Falle der Amylose sind die Dispersionsverhältnisse viel einfacher und übersichtlicher. Auch schon unter milden Dispergierungsbedingungen, so bei Dispergierung der Stärke bei Temperaturen bis nahe 100°, hat man zwei Fraktionen. Die Hauptfraktion der Amylose wird von Chromatographiepapier nur hochgesaugt, während die zweite Fraktion mit dem Laufmittel zu wandern vermag. Verkleistern der Stärke bei höherer Temperatur, wie auch Alkalibehandlung ändern an diesen Verhältnissen nichts. Daß die eine Amylosefraktion auf dem Chromatographiepapier mit dem Laufmittel zu wandern vermag, ist überraschend, da Zellulose als ein Adsorptionsmittel für Amylose gilt und Zellulose, wie schon erwähnt, zum Trennen von Amylopektin und Amylose vorgeschlagen worden ist (6, 7). Offen bleibt vorläufig die Frage, inwieweit die beiden papierchromatographisch trennbaren Fraktionen der Amylose mit den von *K. H. Meyer* (15) erhaltenen Fraktionen A_1 und A_2 identisch sind. Fraktion A_1 wurde durch Behandlung von Stärkekörnern mit Wasser von 66° erhalten, es ist die niedermolekulare Fraktion, während die in den Stärkekörnern verbleibende Amylose nach vollständiger Verkleisterung durch höhere Alkohole ausgefällt wurde; man hat es hier mit der höhermolekularen Fraktion zu tun.

Zusammenfassend haben die papierchromatographischen Untersuchungen von auf verschiedene Art gewonnenen, 0,1%igen Dispersionen von Kartoffelstärke ergeben, daß man hier mit verschiedenen Lösungszuständen der Bestandteile der Stärke in Abhängigkeit von den Dispergierungsbedingungen zu rechnen hat. Außer einem steten Nebeneinander der Bestandteile der Grundkomponenten der Stärke, der Gruppe des Amylopektins und der Amylose, hat man stets zwei verschiedene Amylosefraktionen, während das Amylopektin ein viel komplizierteres Verhalten zeigt. In Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen der Stärkedispersionen kann das Amylopektin in einer grobdispersen Form vorliegen, die sich vollständig weiter dispergieren läßt, aber auch noch zwei weitere Fraktionen zu geben vermag, die sich auch in ihrem papierchromatographischen Verhalten unterscheiden. Tabelle 2 bringt eine Übersicht über das papierchromatographische Verhalten der einzelnen Stärkefraktionen bei Verwendung von 0,2 n NaOH als Laufmittel.

Mit dem eindeutigen papierchromatographischen Nachweis eines Nebeneinanderbestehens von sich verschieden verhaltenden Fraktionen der Amylopektin- und der Amylosegruppe in wässerigen Stärkedispersionen ergibt sich die weitere Forderung, in allen Fällen der Bearbeitung von Stärkeproblemen diese Verhältnisse zu berücksichtigen. Es ist stets zu versuchen festzustellen, welche der verschiedenen, sich auch papierchromatisch unterscheidenden Bestandteile einer Stärkelösung auf bestimmte Bedingungen chemischer oder physikalischer Art reagieren und Veränderungen erleiden können. Auch hierzu wird die Papierchromatographie durch den jederzeitigen Nachweis der in den Stärkedispersionen vorliegenden Stoff- und Lösungsverhältnisse wertvolle Hilfe zu leisten vermögen.

Tabelle 2

Übersicht über die papierchromatographisch in einer Stärkedispersion nachgewiesenen Fraktionen bei Verwendung von 0,2 n NaOH als Laufmittel (bl = blau, v = violett)

Art der Dispergierung	Verhalten der Fraktionen auf Chromatographiepapier					
	Amylose			Amylopektin		
	(bl_1) unten adsorbiert	(bl_2) wandert mit Laufmittel	grobdisperse Suspensionen	(v_1) an erster Stelle adsorbiert	(v_2) an zweiter Stelle adsorbiert	(v_3) wandert mit Laufmittel
Thermisch wässerig, 100° C	+	+	+	—	—	+
dgl. geschüttelt	+	+	—	+	—	+
103° C	+	+	+	+	—	+
dgl. geschüttelt	+	+	—	+	—	+
Chemisch-wässerig, Alkali, 20° C	+	+	—	+	+	+

Auf Grund des Nachweises, daß auf verschiedene Art hergestellte Dispersionen von Kartoffelstärke verschiedene Papierchromatogramme geben, ergibt sich weiterhin die Notwendigkeit zur umfassenderen Charakterisierung einer Stärke, sich nicht mit der Untersuchung von nur einem Lösungszustand zu begnügen. Bei Vergleichsuntersuchungen von Stärken verschiedener Herstellung oder verschiedener pflanzlicher Herkunft empfiehlt es sich daher, die Stärke in wässeriger, 0,1%iger Suspension einmal im Wasserbad bei 100° zu behandeln, ein zweites Mal, die Lösung samt Bodensatz kräftig zu schütteln, und endlich eine Lösung in verdünntem Alkali herzustellen. Erst ein papierchromatographischer Vergleich dieser drei Lösungen vermag ein umfassenderes Bild über die Zusammensetzung und die Lösungsverhältnisse einer Stärke zu geben.

6. Papierchromatographischer Vergleich von Stärken verschiedener pflanzlicher Herkunft

Im Anschluß an die bei wässerigen Dispersionen von Kartoffelstärke auf papierchromatischem Wege gewonnenen Erkenntnisse betreffend den Lösungzustand der Stärke-Aufbau-Komponenten ist auch das fraktionelle Verhalten von anderen Stärkearten untersucht worden. Entsprechend mit Stärke von Tapioka, Weizen, Mais und Reis durchgeführte Versuche ergaben neben Gleichem charakteristische Unterschiede zwischen den einzelnen Stärkearten.

Es wurden von jeder Stärkeart wiederum drei verschieden hergestellte, 0,1%ige Dispersionen in der beschriebenen Art und Weise papierchromatographisch untersucht. Abb. 8 zeigt schematisch die Papierchromatogramme der Dispersionen von bei 100° dispergierten Stärken in ungeschütteltem und geschütteltem Zustande, wie auch mit Hilfe von Alkali erhaltene Dispersionen von Tapioka, Kartoffel, Weizen, Mais und Reis. Wie ersichtlich, sind die Chromatogramme der fünf miteinander verglichenen Stärken einander grundsätzlich gleich, zeigen jedoch auch eine Reihe von Unterschieden. Im Falle der mechanisch nicht behandelten Dispersionen folgt auf eine untere, der Eintauchtiefe des Papierstreifens in die 0,1%ige Stärkedispersion entsprechende dunkelblauviolette Zone von grobdispersen Amylopektinanteilen eine blaue (bl_1) Zone der Amylose, deren unterer Teil, wie durch besondere Versuche, durch Untersuchung abzentrifugierter Dispersionen, gezeigt wurde, von den Amylopektinanteilen überlagert ist. Diese blaue Amylosezone nimmt in der Höhe von Tapioka nach Reis hin ab. Eine zweite blaue (bl_2) Amylosezone, die schärfer ausgeprägt erscheint, liegt direkt unter der Front des Laufmittels. Sie ist bei allen fünf Stärke-

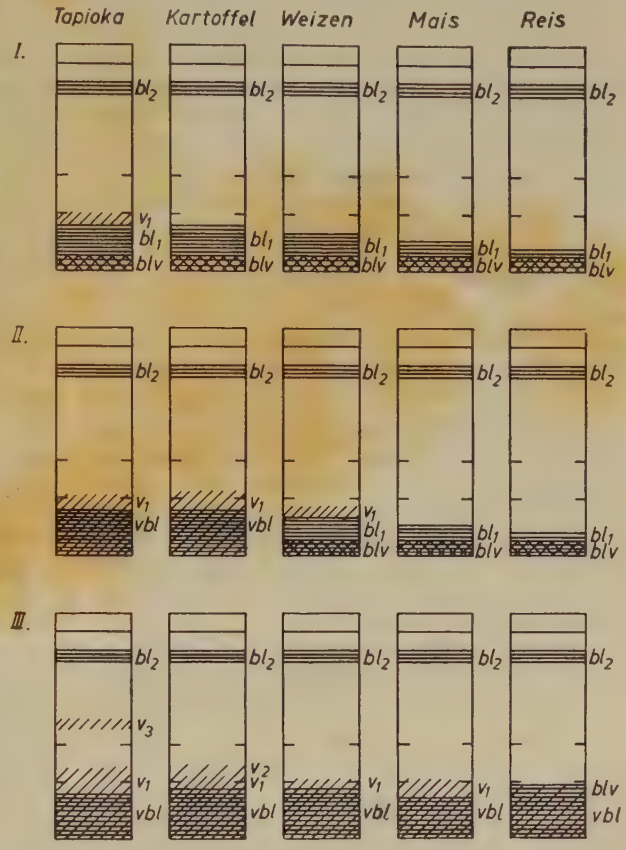


Abb. 8. Papierchromatogramme (schematisch) verschiedener Dispersionen von Stärken verschiedener pflanzlicher Herkunft bei Verwendung von mit Jod gesättigtem Wasser als Laufmittel. I = Stärke bei 100° C dispergiert, Dispersion unbehandelt. II = Stärke bei 100° C dispergiert, Dispersion geschüttelt. III = Stärke durch Alkali bei 20° C dispergiert. (bl = blau, v = violett)

arten praktisch gleich. Im Gegensatz zu den anderen Stärkedispersionen hat man bei Tapioka über der unteren blauen Zone noch eine schmale violette Zone.

Einen weitergehenden Einblick in die Lösungsverhältnisse der Stärken ergeben, wie auch schon bei Kartoffelstärke gezeigt worden war, die Chromatogramme der wohl auch bei 100° hergestellten Lösungen, die jedoch vor Herstellung des Chromatogrammes kräftig geschüttelt worden waren. Wie ersichtlich, haben sich die beiden blauen

Amylosezonen nicht verändert. Teilweise, so bei Tapioka und Kartoffel, sind die unteren Amylosezonen jedoch von einer violetten Amylopektinzone überlagert worden, die, wenn auch ohne scharfe Grenzlinie nach oben hin, eine reinviolette (v_1) Farbe zeigt. Man hat hier eine auf eine violettstichig blaue folgende violette Zone. Im Falle von Tapioka und Kartoffel fehlt die etwa der Eintauchtiefe entsprechende dunkelblauviolette Zone ganz, während sie bei den übrigen Stärken durch den Schüttelprozeß bei Herstellung der Dispersion nicht weiter beeinflußt worden ist. Nur ist bei ihnen die obere Abgrenzungslinie weniger scharf ausgeprägt.

Noch aufschlußreicher sind die mit Hilfe von NaOH hergestellten Dispersionen der verschiedenen Stärken. Das Grundchromatogramm der Amylose ist wiederum gleich geblieben, dagegen hat sich die Dispersitätsart des Amylopektins weiterhin verändert. Die durch mechanische Einwirkung bei einigen Stärken zerteilbaren, grobdispersen Amylopektinanteile liegen bei den mit NaOH gewonnenen Dispersionen nirgends mehr vor. Bei allen fünf vorliegenden Stärken hat man eine violette Zone, die in ihrem unteren Teil die untere Amylosezone überlagert. Bei Tapioka und Kartoffel darüber hinaus eine hellviolette Zone, die im Falle von Tapioka mit dem Laufmittel ein Stück nach oben (v_3) gewandert ist.

Aus den Papierchromatogrammen der nach drei verschiedenen Verfahren hergestellten Dispersionen von fünf verschiedenen Stärkearten lassen sich zusammenfassend eine ganze Reihe von Schlußfolgerungen betreffend der Eigenart derselben ableiten. Was die Amylose betrifft, so liegt sie bei allen 5 Stärken übereinstimmend in zwei verschiedenen Fraktionen vor, wie sie weiter oben schon bei den Kartoffelstärkedispersionen beschrieben worden sind. Die Höhe der unteren Amylosezone nimmt von Tapioka nach Reis hin leicht ab. Viel kompliziertere Dispergierungsverhältnisse hat man beim Amylopektin. Die Stärke von Tapioka und Kartoffel verhält sich sehr ähnlich und unterscheidet sich sehr deutlich von Weizen, Mais und Reis. Die Ähnlichkeit dieser beiden Stärkearten war auch schon bei anderen physikalisch-chemischen und kolloidchemischen Eigenschaften hervorgetreten. Die in den bei einer Temperatur von 100° erhaltenen Stärkesuspensionen von Tapioka und Kartoffel vorliegenden grobdispersen Amylopektinanteile lassen sich durch kräftiges Schütteln zerteilen, während bei Weizen nur eine teilweise Zerteilung der grobdispersen Phase zu beobachten ist und das Schütteln bei Mais und Reis fast ohne Einwirkung bleibt. Durch Alkali wird bei allen Stärken eine weitergehende Dispergierung der Amylopektinanteile erreicht, wobei bei Tapioka und Kartoffel das Auftreten einer weiteren violetten, einer hellvioletten Zone auffällt.

Aus den papierchromatographischen Untersuchungen der fünf verschiedenen Stärkearten geht hervor, daß die einzelnen Stärken sich gegenüber einer bestimmten Dispergierungsart mehr oder weniger verschieden verhalten. Man findet eindeutig eine von Tapioka über Kartoffel, Weizen und Mais nach Reis hin abnehmende Dispergierbarkeit, die exakter ausgedrückt nur das Amylopektin betrifft, während die Amylose in allen Fällen leicht dispergiert wird.

7. Vergleich der Resultate verschiedenartiger Fraktionierungsverfahren

Es liegt nahe, die Ergebnisse der papierchromatographischen Trennung der Komponenten verschiedener Stärkearten mit den Resultaten der Al_2O_3-Chromatographie und auch mit elektrophoretischen Trennungsversuchen zu vergleichen. Wie bei der Papierchromatographie, so gelingt es auch bei anderen Fraktionierungsverfahren unter Verwendung eines Trägers, das Amylopektin und die Amylose voneinander zu trennen. Was jedoch die Bestimmung der Aufteilbarkeit der beiden Grundkomponenten betrifft, so kann vorläufig von einer Übereinstimmung der Resultate verschiedener Fraktionierungsverfahren keine Rede sein.

Das Verhalten von Zellulosepapier und schwach basischem Al_2O_3 (12, 16) gegenüber einer Stärkelösung zeigt gewisse Ähnlichkeiten. Grobdisperse Amylopektinanteile, wie sie in bei 100° hergestellten, ungeschüttelten wässerigen Stärkedispersionen vorliegen oder auch bei Verkleisterung auf offener Flamme in der Regel noch vorhanden sind, werden sowohl vom Chromatographiepapier als auch von der Al_2O_3-Säule festgehalten, wohl mehr durch eine Art von Filterwirkung als durch echte Absorption. Zerteilt man diese grobdispersen Amylopektinteilchen durch mechanische Einwirkung, so hat man sowohl auf dem Zellulosepapier als auch auf der Al_2O_3-Säule eine Amylopektinzone, die nicht durch Wasser zum Wandern zu bringen ist. Bei der schwach basischen Al_2O_3-Säule schließt sich diese Zone an die vorher von Al_2O_3 adsorbierte Amylose an, während auf dem schwach sauren Zelluloseträger sich

Amylopektin und Amylose überlagern. Auch die Amylosezone auf dem Zellulosepapier kann nicht zum Wandern gebracht werden. Wird mit einer zweiteiligen sauer-basischen Al_2O_3-Säule gearbeitet, so zeigt die Amylose eine größere Aufteilung. Geringe Mengen von Amylose werden auf dem sauren Al_2O_3 adsorbiert, Mengen, die vom Amylopektin überlagert werden; die Hauptmenge der Amylose bildet jedoch auf dem basischen Teil der Al_2O_3-Säule eine mittelblaue und darunter liegende hellblaue Zone. Während man bei Kartoffelstärke bei vollständiger Dispergierung derselben, also nach Zerstörung der grobdispersen Amylopektinfraktion durch die sauerbasische Al_2O_3-Säule, eine Amylopektinfraktion und zwei Amylosefraktionen nachweisen kann, hat man bei der Papierchromatographie bei Anwendung einer alkalisch wässerigen Dispergierung und bei Verwendung von wässeriger Jodlösung als Laufmittel zwei Amylopektinfraktionen und zwei Amylosefraktionen.

Ein wieder anderes Bild gibt die Elution von auf einer Al_2O_3-Säule adsorbierten Stärke, wie sie von *Ed. H. Fischer* und *W. Settele* (16) durchgeführt worden ist, wobei sich für die Elution der Amylopektinanteile ein neutraler Puffer bewährte, für die Amyloseanteile ein saurer. Erwähnenswert ist die Beobachtung der Autoren, daß isoliertes Maisamylopektin nur 3 Fraktionen gibt, welche wohl den in der Gesamtstärke enthaltenen Fraktionen ähnelten, aber nicht identisch waren. Entsprechende Beobachtungen hatte *M. Ulmann* (8, 17) mit Hilfe der Al_2O_3-Chromatographie bei isolierter Amylose und isoliertem Amylopektin der Kartoffelstärke gemacht, welche sich mit der Amylose und dem Amylopektin im nativen Stärkekorn als nicht völlig identisch erwiesen. In Tabelle 3 sind die Resultate der Papierchromatographie (Dispergierung in Alkali, Laufmittel wäßrige Jodlösung) und der Elution der Stärkefraktionen von einer Al_2O_3-Säule einander gegenübergestellt. Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen auf dem Al_2O_3 verbliebene, nicht eluierbare Fraktionen. Wie ersichtlich, ist von einer Übereinstimmung der Resultate keine Rede, was darauf hinweisen dürfte, daß die beiden betrachteten Fraktionierungsverfahren nicht so ohne weiteres miteinander verglichen werden dürfen. Auf den mit beiden Fraktionierungsverfahren gemachten Erfahrungen fußend, wären hier jedoch weitere Vergleichsversuche dringend erforderlich.

Tabelle 3

Vergleich der Anzahl von Fraktionen von drei verschiedenen Stärken bei Anwendung der Papierchromatographie und der Elution aus einer Al_2O_3-Säule

Stärkeart	Anzahl der Zonen: Amylopektin, Papierchromatographie	Amylopektin, durch Puffer aus Al_2O_3 eluiert	Amylose, Papierchromatographie	Amylose, durch Puffer aus Al_2O_3 eluiert
Tapioka	2	4	2	2
Kartoffel	2	3 (+ 1)	2	1
Mais	1	4 (+ 2)	2	1

Verschiedentlich sind auch elektrophoretische Verfahren herangezogen worden, um Amylopektin und Amylose voneinander zu trennen und um eventuell eine weitere Fraktionierung derselben zu erreichen. Hierbei wurde meist auf Glasfaserpapier gearbeitet (2, 3), aber auch Zellulosepapier als Träger gelangte zur Anwendung. Ein einheitliches Bild über die Fraktionierbarkeit der Stärkesubstanz ergeben die bisher durchgeführten Elektrophoreseversuche jedoch auch nicht. *B. A. Lewis* und *F. Smith* (3) zeigten bei Elektrophorese auf Glasfaserpapier, daß verschiedene Stärkearten sich verschieden verhalten. Bei Mais gelang es, isoliertes Amylopektin in drei Komponenten zu zerlegen, von denen jedoch eine der Maisamylose entsprach. Auch durch wiederholte Fällungsoperationen gelang es nicht, die Amylosekomponenten von den Amylopektinkomponenten vollständig abzutrennen.

Fräulein *Ch. Lehmberg* danken wir für interessierte Mitarbeit bei Herstellung der Papierchromatogramme.

Zusammenfassung

Nach Hinweis auf den komplizierten Problemkomplex der Inhomogenität der Stärke und der Stärkefraktionen wie auch auf die Schwierigkeiten des Nachweises, daß nach verschiedenen Trennungsverfahren erhaltene Fraktionen miteinander identisch sind, wird auf spezielle Probleme einer Stärke-Papierchromatographie eingegangen. Bei Stärke sind die bei niedermolekularen Kohlenhydraten gebräuchlichen papierchromatographischen Verfahren nicht so ohne weiteres anwendbar. Es empfiehlt sich daher, einen Streifen Chromatographiepapier durch Eintauchen (2–3 mm hoch) in die zu untersuchende Stärkedispersion mit derselben zu beladen und dann anschließend mit einer wässerigen Jodlösung aufsteigend zu entwickeln. Im Hinblick auf den unterschiedlichen Dispergierungszustand einer Stärke in Abhängigkeit vom Dispergierungsverfahren wurden sieben auf verschiedene Art hergestellte wässerige 0,1%ige Dispersionen von Kartoffelstärke papierchromatographisch untersucht. Wird die Stärke mit Wasser von 100° behandelt, so löst sich praktisch nur die Amylose, und man hat auf dem Chromatogramm 2 blaue Zonen, von denen die eine mit dem Laufmittel zu wandern vermag. Die grobdispersen Anteile des Amylopektins bleiben als dunkelblauviolette Zone im Bereich der Eintauchtiefe des Papierstreifens auf diesem haften. Durch kräftiges Schütteln der Stärkedispersion können auch

die Amylopektin-Anteile weiter dispergiert werden, und man hat auf dem Chromatogramm außer den beiden Amylosezonen eine violette Amylopektinzone, welche die untere Amylosezone überdeckt. Wird bei 103° wie üblich verkleistert, wird außer Amylose auch ein Teil des Amylopektins dispergiert. Dispergieren der Kartoffelstärke in wässerigem NaOH führt zu einer noch weiteren Dispergierung des Amylopektins, so daß es zwei, gegebenenfalls drei Zonen gibt, während die Amylose durch Alkali nicht weiter aufgeteilt wird. In gleicher Art auch mit Stärken anderer pflanzlicher Herkunft durchgeführte Versuche wiesen auf eine leichteste Dispergierbarkeit und damit Aufteilbarkeit in einzelne Fraktionen bei Tapioka hin, es folgt Kartoffel, Weizen, Mais und schließlich Reis. Grundsätzlich geben diese verschiedenen Stärkearten das gleiche Chromatogramm, nur trennt sich bei Anwendung der drei genannten, verschieden wirkenden Dispergierungsverfahren das Amylopektin der verschiedenen Stärkearten leichter oder schwerer in einzelne Fraktionen auf. Mit Resultaten anderer chromatographischer Verfahren, wie der Elution einzelner Fraktionen von einer mit der Stärkelösung beladenen Al_2O_3-Säule oder elektrophoretischen Fraktionierungsverfahren, lassen sich die papierchromatographischen Fraktionen nicht so ohne weiteres vergleichen. Man hat es hier offensichtlich doch mit recht verschiedenen, sich nicht entsprechenden Trennverfahren zu tun, so daß die nachgewiesenen Fraktionen nicht einander entsprechen können.

Schrifttum

1) *Kawamura, S.* und *M. Tada*, J. Technol. Soc. Starch (Japan) **6**, 51 (1959).
2) *Dux, E. F. W.*, Stärke **9**, 51 (1957).
3) *Lewis, B. A.* und *F. Smith*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3929 (1957).
4) *Foster, A. B., P. A. Newton-Hearn* und *M. Stacey*, J. chem. Soc. (London) **1956**, 30.
5) *Ulmann, M.*, Kolloid-Z. **116**, 10 (1950).
6) *Tanret, G.*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **158**, 1353 (1914).
7) *Pascu, E.* und *J. W. Müllen*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1168 (1941).
8) *Ulmann, M.*, Makromol. Chem. **9**, 76 (1952).
9) *Ulmann, M.*, Kolloid-Z. **148**, 157 (1956).
10) *Runge, F. F.*, Der Bildungstrieb der Stoffe, veranschaulicht in selbständig gewachsenen Bildern (Oranienburg 1855).
11) *Booß, H. J.*, Kolloid-Z. **164**, 22 (1959).
12) *Ulmann, M.*, Kolloid-Z. **123**, 105 (1951).
13) *Knjaginitschew, M. I., Ju. R. Bolshowitin* und *T. A. Maksakowa*, Biochimija [russ.] **20**, 116 (1955); *Knjaginitschew, M. I.* und *T. M. Schtschinnikowa*, Kolloid-J. [russ.] **18**, 38 (1956).
14) *Ulmann, M.*, Kolloid-Z. **150**, 128 (1957).
15) *Meyer, K. H., W. Brentano* und *P. Bernfeld*, Helv. chim. Acta **23**, 845 (1940).
16) *Fischer, E. H.* und *W. Settele*, Helv. chim. Acta **36**, 811 (1953).
17) *Ulmann, M.* und *B. Wendt*, Makromol. Chem. **12**, 155 (1954).

Diskussion

R. Köhler (Düsseldorf): Läßt sich irgendeine Vermutung über die Natur der Substanzen äußern, die nach Ihren Versuchen wandern. Es können doch wohl nur mengenmäßig zurücktretende Anteile des Stärkekornes sein? Eine Stärkelösung scheint doch selbst bei Verkleisterung bei 100° oder bei Gegenwart von Alkali ein sehr inhomogenes System zu sein, in der noch weitgehende Reminiszenzen an die Biostruktur vorhanden sind. Sind die wandernden Anteile etwa geringe Anteile von Amylose sehr niedrigen Polymerisationsgrades?

Es gibt bekanntlich Lösungen von Stärke in gewissen organischen Lösungsmitteln. Sind diese Lösungen z. B. in Formamid besser zu chromatographischen Versuchen geeignet als wäßrige Lösungen?

Gibt Ihre Methodik etwa die Möglichkeit, Dextringemische aufzutrennen? Technische Dextrine, wie sie z. B. für Klebstoffe verwendet werden, haben nach Messungen von *H. Rüggeberg* mittlere Polymerisationsgrade von 10–20. Diese Stoffe sollten chromatographischen Untersuchungen zugänglich sein.

H. Erbring (Köln): In Ihrem chromatographischen Bild können Sie allerdings nur die mit Jod anfärbbaren Anteile Amylose bzw. Amylopektin erfassen, nicht hingegen die Anteile an Polysacchariden, die mit Jod keine Farbe mehr ergeben. Man muß jedoch in nativen Stärken auch mit derartigen niedermolekularen Anteilen rechnen. Haben Sie auf Grund Ihrer Versuche Hinweise auf Vorhandensein solcher Produkte?

P. Patt (Köln): 1. Die bei der Ringchromatographie auftretenden Störungen in Form der schollenförmigen Ausbreitung werden bei nicht entsalzten Ausgangslösungen häufig beobachtet, daher die Frage: Enthält die verwendete Ausgangslösung (Stärkesuspension) möglicherweise noch Salze, die eine solche Störung verursachen könnten? 2. Welche Konzentration besitzt die als Entwicklungsmittel benutzte verdünnte Natronlauge?

Schlußwort *M. Ulmann* (Berlin):

Auch mit Dispersionen von Stärke in verschiedenen organischen Lösungsmitteln sind papierchromatographische Versuche durchgeführt worden, sie ergaben jedoch nur mangelhafte Einblicke in die komplizierten Lösungsverhältnisse der Stärkebestandteile. Auch Dextrine lassen sich chromatographisch aufteilen, ihr Nachweis mit Jod ist jedoch nur sehr beschränkt möglich. Hier können nur andere Nachweismethoden weiter helfen. Liegen im Stärkekorn sehr niedermolekulare Anteile vor, so läßt sich die übliche Zuckerchromatographie anwenden. Entsprechend durchgeführte Versuche ergaben jedoch keine Anhaltspunkte für das Vorliegen derartiger Anteile im Stärkekorn. Die störende ungleichmäßige Ausbreitung der Frontlinie bei Anwendung der Ringchromatographie wurde auch beobachtet, falls man salzfreie Stärkelösungen verwendet, wie auch bei Verwendung von Wasser an Stelle von 0,2 n NaOH als Laufmittel.

Aus dem Laboratorium für medizinische Chemie, Universität Leiden (Niederlande)

Zur Kolloidchemie des Protoplasmas und zum Problem der Permeabilität

Von H. L. Booij

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 17. November 1959)

Der Inhalt der lebenden Zelle unterscheidet sich sehr stark vom umgebenden Medium. Insbesondere zeigen die Ionen starke Konzentrationsunterschiede. So hat z. B. das Kalium im allgemeinen eine relativ hohe Konzentration in der Zelle. Das hat schon vor langer Zeit zu zwei Hypothesen geführt: 1. Die Zelle besitzt einen Mechanismus zur Aufnahme (oder Sekretion) von gewissen Ionen, 2. Irgendwo im Zytoplasma muß sich eine Barriere gegen die freie Diffusion der Ionen befinden, sonst würde die Zelle die aufgenommenen Ionen schnell verlieren. Viele Biologen glauben, daß die Außenseite des Zytoplasmas eine Membran ist und daß diese Membran selektiv permeabel ist. Doch gibt es auch andere, die die oben geschilderten Eigenschaften dem Zytoplasma als ganzes zuschreiben wollen.

Vor einiger Zeit erschien ein Buch des russischen Forschers *A. S. Troschin* (1) über das Problem der Zellpermeabilität. Er zeigt sich als ein Gegner der „Membrantheorie" und hat eine neue Konzeption der Zellpermeabilität begründet, die er „Sorptionstheorie" nennt. Diese Theorie ist kurz folgende: Das Protoplasma stellt ein Koazervatsystem dar, in dem das gesamte Wasser an die Eiweißkomponente des Protoplasmas gebunden ist und deshalb auch als Lösungsmittel andere Eigenschaften besitzt als das freie Wasser des Mediums. Von einer Membran ist in dieser Theorie nicht die Rede.

Das Buch *Troschins* enthält ein Vorwort von Prof. *Nassonow*, der auf die Polemik um die Membrantheorie hinweist und sagt, daß sie „ihren Abschluß mit der Publikation des vorliegenden Buches findet". Dieser merkwürdige Ausspruch ist in erster Linie verantwortlich für meinen Vortrag. Was will Prof. *Nassonow* sagen? Ist die Diskussion im Lande der Herkunft des Buches abgeschlossen? Im Interesse der russischen Wissenschaft steht zu hoffen, daß das nicht wahr ist. Oder meint er, daß die Argumente zugunsten der Sorptionstheorie so stark sind, daß man die Membrantheorie – im Alter von ungefähr siebzig Jahren – bestatten sollte?

Bekanntlich hat sich das Laboratorium *Bungenberg de Jongs* sowohl mit Koazervaten als mit Membranen beschäftigt, und deshalb liegt es auf der Hand, daß wir etwas zu dieser – unseres Erachtens kaum eröffneten – Diskussion beitragen.

Die Membrantheorie

Die lebende Zelle hat eine schwierige Aufgabe. Erstens muß sie mehrere Substanzen (z. B. Zucker und Aminosäure) aus dem Medium aufnehmen. Umgekehrt muß verhindert werden, daß sämtliche Produkte des intermediären Stoffwechsels, die ungefähr das gleiche Volumen haben, die Zelle verlassen können. Die Arbeiten von *Pfeffer* (2) und *De Vries* (3) zeigten, daß pflanzliche Zellen sich in Lösungen verschiedener Stoffe wie Osmometer verhalten. *Pfeffer* kam zu der Annahme, daß die Oberfläche des Protoplasmas eine semipermeable Membran ist, die für Wasser leicht, für die Moleküle der darin gelösten Stoffe nicht oder schwer durchlässig ist.

Im Laufe der Zeit wurde dieses einfache Bild ziemlich kompliziert. Weil die Zelle in der ursprünglichen Membrantheorie als eine wässerige Lösung von Kolloiden und kleineren Molekülen aufgefaßt wurde, konnte man das osmotische Verhalten der Pflanzen- und Tierzellen benutzen, um die Permeation von Substanzen in diesen Zellen zu studieren. Man legt z. B. eine Pflanzenzelle in eine starke Lösung eines Stoffes (Plasmolyse) und beobachtet, ob die dadurch verursachte Volumabnahme allmählich wieder zurückgeht (Deplasmolyse). Die Geschwindigkeit der Deplasmolyse gibt dann ein Maß für die Permeation der betreffenden Substanz.

Auf diese Weise studierte *Overton* (4) die Penetration sehr verschiedener Moleküle durch die hypothetische Membran und er kam zum Schluß, daß Lipide darin eine

große Rolle spielen. Diese Folgerung war im Einklang mit vielen Tatsachen: 1. Der große Unterschied zwischen Zelle und Medium bezüglich der Konzentration der anorganischen Ionen wurde der Undurchlässigkeit der aus Lipiden bestehenden Membran zugeschrieben. 2. Das Protoplasma ist nicht mischbar mit Wasser; denn es ist von einer Membran aus Lipiden umgeben. 3. Die lebende Zelle zeigt eine geringe elektrische Leitfähigkeit, und dieses Phänomen ist in der Oberfläche der Zelle lokalisiert. Wenn man annimmt, daß die Membran eine Dielektrizitätskonstante hat wie die Lipoide, dann ist es möglich, die Dicke der Membran aus der Leitfähigkeit zu berechnen (5). Man kommt so zur Hypothese einer Doppelschicht von orientierten Lipoidmolekülen. 4. Bei Erregung von Nerven und Muskeln stellt man einen Austritt von Kalium fest, während Natrium in die Zellen eindringt. Dieses Phänomen wird begleitet von Potentialdifferenzen, die in dieser Vorstellung als Membranpotentiale gedeutet werden.

Eine Schwierigkeit der einfachen Theorie – die Zelle wird von einer Lipoidschicht umgeben – ist die Konsequenz, daß sämtliche für die Zelle sehr wichtigen Stoffe (Aminosäuren, Zucker, Ionen) nicht in das Zellinnere eindringen würden. Eine notwendige Ergänzung der Hypothese besteht also in der Annahme, daß die Zelle über spezifische Mechanismen zur Aufnahme dieser lebenswichtigen Substanzen verfügt. So stellt man sich vor, daß viele Zellen imstande sind, Kaliumionen selektiv zu speichern (unter Aufwand von Energie). Andere Forscher meinen, daß Natrium aus der Zelle entfernt werden kann (die Natriumpumpe (6)]. Die Spezifität des Aufnahmemechanismus für Glukose ist sehr groß, wie *Levine* und Mitarb. (7) zeigen konnten. Nur wenige Zucker benehmen sich im Säugetier wie *d*-Glukose (d-Galactose, l-Arabinose, d-Xylose). Ihre Permeation in die Zellen wird durch Insulin stark erhöht; andere Zucker zeigen diesen Insulineffekt nicht.

Über die Hintergründe der Aufnahmemechanismen herrscht noch bei weitem keine Übereinstimmung. *Danielli* (8) unterscheidet drei Formen von Penetration:

1. Diffusion (die Substanz löst sich in die Membran und diffundiert in dieser Weise vom Medium zum Zellinhalt).

2. Erleichterte Diffusion („facilitated diffusion"); in der Membran befinden sich Stellen, an denen die Diffusion stark erleichtert wird durch strukturelle und sterische Faktoren; z. B. eine polare Eiweißpore in der Doppelschicht von Lipoiden.

3. Aktiver Transport (für den Transport ist Energie notwendig, und diese Energie muß selbstverständlich vom Stoffwechsel geliefert werden).

Zum Problem des aktiven Transports wurden verschiedene Hypothesen vorgeschlagen (9):

1. Pinocytosis; aus dem Medium werden kleine Tropfen in die Zelle aufgenommen.

2. Flüssigkeits-Kreisprozeß („fluid circuit mechanism"); Transport einer Salzlösung durch relativ große Poren und Wassertransport in der entgegengesetzten Richtung durch kleine Poren.

3. Einfacher Membranträger-Transport („simple membrane carrier transport"); die Substanz bildet einen Komplex mit einem „Träger" in der Membran, und mit Hilfe eines Stoffwechselprozesses wird die Konzentration des hypothetischen Trägers auf einer Seite der Membran immer auf einem niedrigen Wert erhalten.

4. Elektronen-gebundener Trägertransport („electron-linked carrier transport"); es wird angenommen, daß der Transport eines Elektrons eine wesentliche Bedingung des Stofftransportes ist.

5. „Angetriebener Träger"-Transport („propelled carrier transport"); der Komplex wird von einer sich kontrahierenden Eiweißfaser durch die Membran gezogen.

Es ist heute noch nicht möglich, zwischen diesen sehr verschiedenen Hypothesen zu wählen. Jedenfalls ist es in gewissen Fällen schwierig, eine kolloidchemische Vorstellung über den Bau der Membran mit der Hypothese zu verbinden.

Schwierigkeiten der Membrantheorie

Wenn jede Zelle beschrieben werden könnte als eine Lösung von Kolloiden und kleinen Molekülen, umgeben von einer semipermeablen Membran, dann würde man erwarten, daß jede Zelle ein ideales Osmometer sein würde. Sehr viele Untersuchungen in diesem Gebiet haben gelehrt, daß die Pflanzenzellen mit großen Vakuolen sich in der Tat dieser Erwartung gemäß benehmen. Bei Tierzellen und Pflanzenzellen ohne Vakuolen findet man jedoch erhebliche Abweichungen von den osmotischen Gesetzen. Im letzten Falle ist die Wasserbewegung aus der Zelle hinaus kleiner, als man erwarten würde.

Es ist bekannt, daß sich bei Pflanzenzellen auf der Grenze Zytoplasma/Vakuole eine Membran (Tonoplast) befindet. Viele Bota-

niker meinen, daß nur diese Membran semipermeabel ist. Die Vakuole würde ein richtiges Osmometer darstellen, das Zytoplasma dagegen nicht. *Höfler* (10) hat versucht, die Permeabilität in zwei Begriffe zu trennen: 1. Die Penetration eines Stoffes im Zytoplasma nennt er Intrabilität, und 2. die Penetration einer Substanz vom Medium zur Vakuole bekommt den Namen Permeabilität. Diese Trennung in zwei Begriffe hat – ungeachtet ihrer prinzipiellen Gültigkeit – nur wenig Anklang gefunden, weil die Namen sehr schlecht gewählt sind, Eine Konsequenz würde nämlich sein, daß der Begriff Permeabilität völlig aus der Tierphysiologie verschwinden müßte.

Die Tatsache, daß viele Zellen sehr schlechte Osmometer sind, könnte zwei Ursachen haben:

1. Es wäre möglich, daß im Zytoplasma ein beträchtlicher Teil des Wassers in gebundener Form vorliegt. Selbstverständlich würde das zu großen Abweichungen von den osmotischen Gesetzen führen. Merkwürdig ist jedoch, daß sämtliche osmotisch wirksamen Stoffe nicht gleich große Abweichungen verursachten (11).

2. Das Zytoplasma kann keine Lösung (Sol) sein, doch muß es ein Koazervat oder Gel sein [*Troschin* (1)]. Man kann in diesem Falle nicht von Osmose reden, doch die Volumänderungen unter Einfluß von Salzlösungen usw. müssen als Quellungsphänomene gedeutet werden. Stimmt man *Troschin* zu, wenn er sagt: Das sogenannte „osmotische Verhalten" der Zellen kann nicht als Beweis für die Existenz einer semipermeablen Membran dienen, dann bedeutet das noch nicht, daß der umgekehrte Satz richtig wäre. Die gefundenen Tatsachen beweisen ebenso wenig, daß die Membran nicht existiert. Es wäre sehr gut möglich, daß das Zytoplasma ein von einer Membran umgebenes Koazervat oder Gel ist.

Wenn man zu einem Pflanzengewebe eine Salzlösung gibt, dann sieht man, daß das Gewebe schnell eine ziemlich große Menge Kationen und eine kleinere Menge Anionen aufnimmt (12). Es scheint so, als ob die Ionen frei in einem Raum diffundieren können, in dem sich eine gewisse Zahl immobile Anionen befinden („apparent free space"). Manche Botaniker denken deshalb, daß das Zytoplasma ein Gel ist, in dessen Oberfläche die von Wasser gefüllten Poren der Zellulosewand sich fortsetzen. Auch zu dieser Vorstellung paßt das Membrankonzept nicht.

Man könnte schließlich noch darauf verweisen, daß im allgemeinen radioaktive Ionen schnell ins Protoplasma eindringen (13). Diese Tatsache scheint wiederum im schroffen Widerspruch mit der Membrantheorie zu stehen.

Die Sorptionstheorie

Wie gesagt, ist die Membrantheorie auf starken Widerstand gestoßen; sie hat jedoch noch viele Anhänger. Das ist dem Umstande zuzuschreiben, daß die konkurrierenden Theorien ebenfalls mit großen Schwierigkeiten kämpfen. Man bekommt den Eindruck, daß jede der verschiedenen Theorien nur einen Teil der Wirklichkeit erklären kann.

Im Gebiet der Nerven- und Muskelphysiologie neigen praktisch alle Wissenschaftler zur Membrantheorie, sei es, daß die meisten die Unvollkommenheit der Theorie deutlich einsehen. Eine markante Ausnahme ist *Lings* „fixed charge hypothesis" (14). Er verteidigte die Ansicht – unter anderm auf Grund von Experimenten mit radioaktiven Isotopen –, daß sehr viele Stoffe (sogar Eiweiß) frei ins Innere von Muskelzellen usw. eintreten können. Anionen (wie z. B. ATP oder Phosphorsäureester des Kohlenhydratstoffwechsels) werden gebunden an positiven Gruppen der Kolloide des Zytoplasmas, Kationen finden ihren Platz an negativen Gruppen. Zur Erklärung der relativ hohen Konzentration des Kaliums in der Zelle muß man natürlich annehmen, daß die Bindung der Kationen (und Anionen) spezifisch ist. Bei Erregung der Zelle würde eine Zahl der für Kalium spezifischen Gruppen sich verwandeln in Gruppen, die eine große Affinität für Natrium haben. Auf diese Weise erklärt *Ling* den Kaliumverlust und die Natriumaufnahme der erregten Zelle. Selbstverständlich muß in dieser Anschauung das Protoplasma ein ziemlich starres Gel oder Koazervat sein.

Ungefähr dasselbe Element findet man auch in *Troschins* „Sorptionstheorie". Diese Theorie ist das vollständigste Gegenstück der Membrantheorie und verdient deshalb unsere Aufmerksamkeit.

Ein Experiment *Troschins* kann uns in seine Theorie einführen. Er studierte die Verteilung von Galaktose zwischen Kaninchenerythrozyten und Medium. Einige Stunden nach Zufügung der Galaktose hat sich ein Diffusionsgleichgewicht eingestellt. In Abb. 1 finden wir die Abhängigkeit der Galaktosekonzentration in den Erythrozyten von der Galaktosekonzentration der Gleichgewichtsflüssigkeit. Die Galaktoseverteilung

(Kurve B) ist aus zwei Prozessen zusammengesetzt: 1. eine Auflösung des Zuckers im Wasser der Zellen (Kurve C) und 2. eine Adsorption des Zuckers an die Kolloide in der Zelle (Differenz zwischen Kurven B und C). Wenn die Galaktose im Zellinnern gleich löslich wäre wie im Wasser des Mediums und wenn keine Zuckermoleküle adsorbiert würden, dann müßte Kurve A resultieren. *Troschin* folgert aus diesen Daten, daß die Galaktose im Wasser der Erythrozyten viel schlechter löslich ist als im Wasser des Mediums.

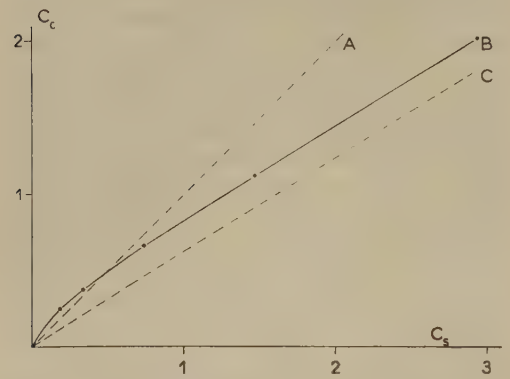


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Galaktosekonzentration in Kaninchenerythrozyten (C_c = g Galaktose je 100 g intrazellulares Wasser) von der Galaktosekonzentration der Gleichgewichtsflüssigkeit (C_s, in %). Nach *Troschin*

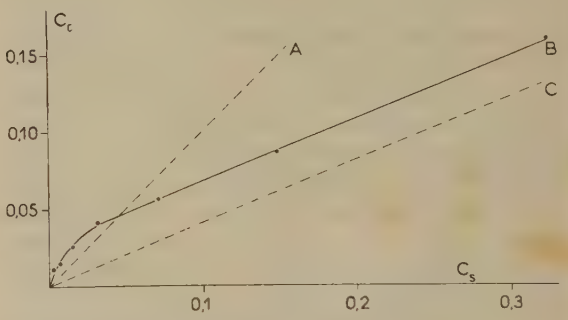


Abb. 2. Die Abhängigkeit der Galaktosekonzentration im Gelatin-Gummi arabicum-Koazervat (C_c, in g je 100 ml Wasser) von der Galaktosekonzentration der Gleichgewichtsflüssigkeit (C_s, in %). Nach *Troschin*

Diese Verhältnisse wurden bei vielen Stoffen und Zellen gefunden, und die Abhängigkeit der Konzentration eines Stoffes in der Zelle von der Gleichgewichtskonzentration kann durch folgende Formel ausgedrückt werden.

$$C_c = C_s K \left(1 + \frac{A}{C_s K + a}\right)$$

C_c = Konzentration in der Zelle
C_s = Gleichgewichtskonzentration im Medium
K = Quotient der Löslichkeit des Stoffes im Zytoplasma und der Löslichkeit des Stoffes im Medium
A = Grenzwert der Adsorption
a = Konstante welche das Ansteigen der Adsorptionsisotherme angibt.

Troschin hat dieses Verhalten auch bei Koazervaten studiert. Abb. 2 zeigt, daß die Verteilung der Galaktose über Koazervat (Gelatine und Gummi arabicum) und Gleichgewichtsflüssigkeit im allgemeinen genau dasselbe Bild gibt wie die Verteilung bei lebenden Zellen.

Die Übereinstimmung der beiden Experimente ist zweifelsohne frappant. Da das Protoplasma in vielen anderen Eigenschaften einem Koazervat ähnelt (Zerfall im Felde eines Gleichstroms, Nichtmischbarkeit mit dem umgebenden Medium, Vakuolisation, usw.) stellt *Troschin* sich vor, daß das Protoplasma ein Koazervat ohne Membran ist. Auch in seiner Vorstellung ist das Protoplasma frei zugänglich für sehr viele Stoffe.

Ein wichtiges Merkmal der lebenden Zelle ist das große Anionendefizit. *Troschin* meint, daß diese Tatsache auf eine starke Bindung der Kationen an Protoplasmakolloide hinweist. Zahlreiche Forscher haben versucht, die Menge der gebundenen Kaliumionen zu ermitteln. So ließen z. B. *Ernst* und *Fricker* Muskeln des Frosches einfrieren, worauf sie versuchten, das freie Kalium aus den zerriebenen Muskeln mit Azeton zu extrahieren (15). Diese Methode würde beweisen, daß nur ein Fünftel bis ein Drittel des Kaliums wirklich frei ist. Das würde bedeuten, daß die Löslichkeit des Kaliums (und der anderen Ionen) im Protoplasma viel niedriger ist als im Medium.

Um die in der Zelle herrschenden Verhältnisse erklären zu können, muß *Troschin* annehmen, daß Ionen wie K, Mg, Ca und Phosphat stark an die Protoplasmakolloide gebunden sind, während andere Ionen wie Na und Cl praktisch nicht gebunden sind. Weil die Löslichkeit der Ionen im Wasser des Protoplasmas gering ist, resultieren für die Ionen große Konzentrationsunterschiede zwischen Zelle und Medium. Es ist logisch, daß auch in dieser Vorstellung die Ionen spezifisch gebunden sind.

Bei Erregung wird die Bindung der Ionen an die Zellkolloide niedriger, und die Löslichkeit im Protoplasma nimmt zu. Mit diesen Voraussetzungen werden die Ionenbewegungen nach Erregung der Zelle von *Troschin* erklärt. Die „Sorptionsaffinität" würde vom

Stoffwechsel auf einem bestimmten Niveau gehalten werden. Die reversiblen Veränderungen der Sorptionseigenschaften der lebenden Substanz sollen nach dieser Theorie die Ursache der Ionenbewegungen sein. Angenommen wird, daß die Eiweiße unter Einfluß des Stoffwechsels reversible Denaturierungen erfahren. Die damit zusammenhängenden Konfigurationsänderungen würden zu einer kleineren Bindung der mineralischen Ionen (und einer größeren Bindung der Vitalfarben) führen. Nach Ablauf des Erregungszustandes kann der Stoffwechsel den ursprünglichen Zustand wieder herstellen. Ein wichtiger Unterschied zwischen Membran- und Sorptionstheorie ist, daß nach der ersten Theorie der Stoffwechsel den normalen Zustand unterhält, weil Ionen gegen ein Konzentrationsgefälle aufgenommen werden, während nach der zweiten Theorie die Erregung (oder der Stoffwechsel) die Ionenaffinität ändert, so daß die Ionen immer im Sinne des Konzentrationsgefälles wandern.

Nach *Troschin* ist die Löslichkeit von Ionen im Protoplasma niedrig, weil das Wasser wie in Koazervaten durch kolloide Kräfte gebunden ist. Auch müssen die bioelektrischen Erscheinungen in dieser Theorie eine andere Erklärung finden als in der Membrantheorie. Da es keine Membranen gibt, können auch keine Membranpotentiale entstehen, und die Potentiale müssen als Phasengrenzpotentiale gedeutet werden. Da im Innern der Zellen die Konzentration der freien Ionen klein ist, müssen die Experimente über den elektrischen Widerstand der lebenden Zellen falsch gedeutet sein. Dieser Widerstand kann nicht an der Oberfläche der Zelle konzentriert sein; das Zellinnere muß einen stark erhöhten Widerstand haben. Zugegeben muß werden, daß es Experimente gibt, die darauf hinweisen, daß der Widerstand ins Zellinnere bis zehnmal so hoch sein kann als der des Mediums.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der Abstand zwischen Membran- und Sorptionstheorie sehr groß scheint. Fast alle Experimente finden in beiden Theorien grundverschiedene Erklärungen.

Schwierigkeiten der Sorptionstheorie

Die *Troschin*sche Sorptionstheorie schließt an eine überholte Theorie der Koazervate an. In dieser alten Version stellte man sich vor, daß die Kolloide von einem großen aber diffusen Wassermantel umgeben sind. Bei der Koazervation würde dieser diffuse Wassermantel in einen konkreten – aber noch immer respektablen – Wassermantel übergehen. Diese Ansicht mußte schon vor vielen Jahren verlassen werden, als die moderne Theorie der Makromoleküle entwickelt wurde (16). Wir sehen jetzt ein, daß z. B. ein Komplexkoazervat nur entstehen kann, wenn mindestens eine der Komponenten ein lineares Makromolekül ist, und daß das Wasser im Koazervat größtenteils kein gebundenes Wasser, sondern „Schwammwasser" ist. Die Haftpunkte zwischen den Makromolekülen haben eine kurze Lebensdauer, und deshalb ist das Koazervat eine Flüssigkeit. Bei steigender Lebensdauer der Haftpunkte kommen wir in das Gebiet der Gele.

Ein biologisches Argument gegen die Sorptionstheorie richtet sich gegen die – für die Theorie notwendige – Idee, daß alle Kleinmoleküle und Ionen an die Zellkolloide gebunden sein müssen. Man muß einmal versuchen sich vorzustellen, wie eine biologische Reaktionskette (z. B. die alkoholische Gärung) verlaufen würde, wenn jedes Zwischenprodukt an Kolloide gebunden sein würde. Die Enzymkinetik fußt auf dem Gedanken, daß zwar das Substrat von den Enzymen gebunden wird, aber daß die Endprodukte (oder Zwischenprodukte) wieder freigelassen werden. Auch die Gedanken über z. B. den Aminosäurenvorrat in vielen Zellen sind kaum vereinbar mit der Annahme, daß jede Aminosäure ihre – spezifische – Bindungsstelle besitzen muß.

Wenn wir uns nun zur Abb. 1 wenden, dann muß man sagen, daß dieses Experiment über das Problem der Permeabilität keinen Aufschluß gibt; denn es beschreibt den Endzustand. Es dauert ungefähr drei Stunden, bis sich dieser Endzustand eingestellt hat, m. a. W. die Permeabilität der Erythrozyten für Galaktose scheint nur gering zu sein. Weist das nicht auf die Anwesenheit einer Membran hin? Ist es nicht so, daß dasselbe Experiment mit Glukose viel schneller geht, weil die Glukose schneller permeiert?

Auch kann Einwand erhoben werden gegen die meisten Experimente über die Bindung von Kalium in der Zelle. Wenn man sich vorstellt, daß ein großer Teil des Kaliums nicht-diffusible Anionen begleitet (aber völlig dissoziert ist), dann würden diese Kaliumionen zusammen mit diesen Anionen niedergeschlagen werden. Aus diesem Niederschlag können die Kaliumionen nicht extrahiert werden; sie können natürlich für andere

Kationen ausgetauscht werden. Nur eine Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten des Kaliums im lebenden Material kann dieses Problem lösen. Diese Experimente sind schwierig interpretierbar, aber sie scheinen auf eine große Freiheit der Kaliumionen hinzuweisen (17).

Die wichtigste Schwierigkeit der Sorptionstheorie ist, daß Salze einen desintegrierenden Einfluß auf Komplexkoazervate ausüben. *Troschin* vergleicht das Protoplasma mit einem Komplexkoazervat von Gelatine und Gummi arabicum. Ein solches Koazervat folgt der sogenannten doppelten Valenzreihe, das heißt, daß es unter Einfluß von Salzen schwindet, wobei ein mehrwertiges Ion (sei es Kation oder Anion) einen stärkeren Einfluß hat als ein niedrigwertiges. Selbst eine Konzentration von wenigen Milliäquivalenten pro Liter genügt, um das Koazervat verschwinden zu lassen (18).

Der Kolloidchemiker wird staunen über die Annahme, daß es Gruppen gibt, die für Kalium eine sehr viel größere Affinität haben als für Natrium. Man würde dann erwarten, daß es Kolloide geben würde, die von Kalium in relativ niedrigen Konzentrationen umgeladen werden. Die Menge des Kaliums in der Zelle (die sogenannte gebundene) ist groß, und die Menge des kaliumbindenden Kolloids müßte deshalb auch groß sein. Wir kennen dieses hypothetische Kolloid jedoch nicht. Hinzu kommt noch, daß dieses Kolloid durch die Bindung von Kalium seine Neigung zur Komplexkoazervatbildung verlieren würde.

Versuch zu einer Synthese

Die über die Membran- und Sorptionstheorie geführten Beschwerden führen uns zu zwei wichtigen Fragen: 1. Ist es möglich, daß das Zytoplasma ein Koazervat ist? und 2. Ist das Zytoplasma von einer Membran umgeben? Die Antwort zur ersten Frage muß lauten, daß das Zytoplasma bestimmt kein normales Komplexkoazervat sein kann (19). Der Einfluß von Salzen und vom p_H würde in diesem Fall viel größer sein, als wir ihn in Wirklichkeit beobachten. Es gibt aber Koazervate, die eine viel größere Ähnlichkeit zum Protoplasma zeigen als die Komplexkoazervate. Das sind die Koazervate, die entstehen, wenn man ein geeignetes Salz zu einer Lösung eines Assoziationskolloids (z. B. Oleat) und eines Eiweißes (z. B. Gelatine) fügt. Bei diesen Koazervaten gibt es zwei Typen: a) Die Kräfte zwischen Assoziationskolloidmizelle und Eiweiß sind Coulomb-Kräfte und Ion/Dipol-Kräfte und b) nur Ion/Dipolkräfte binden die beiden Kolloide (20). Bei diesen „synthetischen Lipoproteinen" ist das Salz nötig zur Kompensation der negativen (oder positiven) Gruppen des Assoziationskolloids (Abb. 3).

In der Natur jedoch bestehen Assoziationskolloide, bei denen praktisch die gleiche Zahl positiver und negativer Gruppen gefunden werden (Phosphatide und dergleichen). Diese Stoffe zeigen auch ohne Salzzusatz eine starke Neigung zur Mizellbildung. Im Falle eines Lipoproteins, bei dem die Eiweißmoleküle nur durch Ion/Dipolkräfte an der Lipidmizelle gebunden sind, muß man erwarten, daß die Zugabe von Salz kaum schädlich für die Kombination sein wird. Man

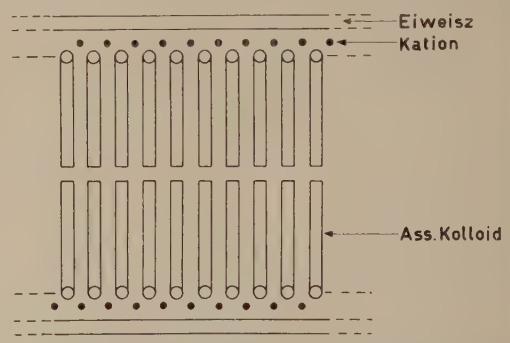


Abb. 3. Modell einer Lipoproteinmizelle nach *Bungenberg de Jong*. Die Komponenten sind z. B. ein negatives Assoziationskolloid, neutralisierende Kationen und zwei Eiweißschichten

könnte sagen, daß die beste Situation gegeben ist, wenn weder Kation noch Anion eine starke Affinität zu der Koazervatkomponente haben. Je schwächer die Affinität, um so besser. Weil im Falle der Phosphatide das Kalium die geringste Affinität aller Kationen für die Phosphatgruppe hat (21), kann man erwarten, daß ein Lipoproteinkoazervat in einer Kaliumumgebung die größte „Solidität" zeigen wird.

Die gefährliche Seite der Zufügung eines Salzes mit einem Ion, das eine große Affinität zu einer Gruppe der Phosphatide hat, sieht man am Phänomen der Kappenplasmolyse. Wenn man eine Pflanzenzelle plasmolysiert in einer Lösung von Kaliumrhodanid, dann beobachtet man, daß zuerst eine Plasmolyse auftritt, gefolgt durch eine starke Quellung des Protoplasmas. Die Erklärung dieser Erscheinung folgt wahrscheinlich aus der großen Affinität des Rhodanidions für die positiven Gruppen der Phosphatide (und Eiweiße). Dadurch wird die Bilanz zwischen den positiven und negativen Gruppen ge-

stört, und eine starke Quellung ist das Resultat.

Die Idee, daß in biologischem Material Membranen auftreten, die aufgebaut sind aus Lipiden und Proteinen, wurde schon vor vielen Jahren ausgesprochen (22). In letzter Zeit stellte sich aus Untersuchungen mit Hilfe des Elektronenmikroskops heraus, daß auch im Zytoplasma solche Membranen in großer Menge vorkommen (23). Es gibt also keinen Widerspruch zwischen diesen elektronenoptischen Befunden und der Anschauung, daß das Zytoplasma ein Lipoproteinkoazervat ist.

Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, daß die einwertigen Kationen (insbesondere Kalium) an die Kolloidkomponenten gebunden

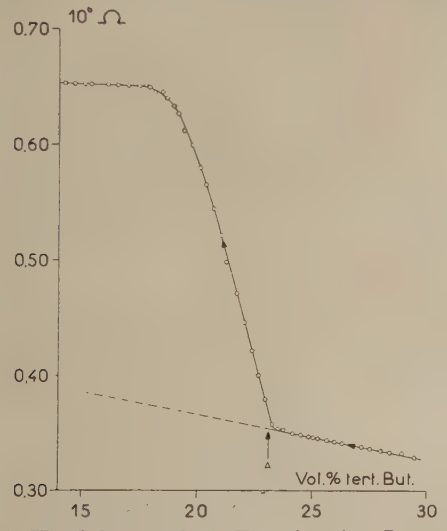


Abb. 4. Konduktometrische Titration einer Lösung von Phosphatid in tert. Butylalkohol mit Wasser (*Bungenberg de Jong*)

sind. Es ist natürlich möglich, daß hier und da Kalium in fester Bindung vorliegt, aber der größte Teil dieser Ionen wird frei sein. Die Möglichkeit einer Bindung von zweiwertigen Ionen ist viel größer.

Wenden wir uns jetzt zur zweiten Frage: Gibt es eine Membran, die das Zytoplasma umgibt? Die Elektronenoptik gibt auch hier die Antwort, daß die Existenz einer Membran (Lipoproteine) an der Außenseite des Protoplasmas sehr wahrscheinlich ist. Zugegeben muß jedoch werden, daß diese Membrane nicht so undurchdringlich ist, wie die ersten Membrantheoretiker glaubten. Bei lange dauernden Experimenten – wie sie *Troschin* durchführt – wird sich mit den verschiedensten Stoffen ein Gleichgewicht einstellen.

Man könnte sich nun fragen, ob der Begriff „apparent free space" der Botaniker mit dem Membrankonzept vereinbar ist. Wahrscheinlich ist, daß eine innige Verbindung zwischen der Außenseite des Protoplasmas und der Zellulosewand besteht. Das heißt, daß die Membran eine sehr große Oberfläche – und infolgedessen ein großes Adsorptionsvermögen – hat. Der zugefügte Stoff wird adsorbiert und täuscht ein Eindringen in die Zelle vor.

Die Phosphatidmembrane sind dem Experiment schwer zugänglich, weil die Phosphatide in Wasser schwer löslich sind. Vor zwei Jahren hat *Bungenberg de Jong* eine neue Methode beschrieben, die zweifellos für die Kolloidchemie wichtige Resultate abwerfen wird (24). Wenn man zu einer Lezithinlösung in tert. Butylalkohol (30%) langsam Wasser fügt und man die Leitfähigkeit der Lösung mißt, dann sieht man bei einer gewissen Konzentration des Butylalkohols plötzlich den Widerstand stark ansteigen. In diesem Moment tritt eine schwache Opaleszenz in der Lösung auf. Dieser starke Anstieg des Widerstands beruht auf dem Entstehen von großen und flachen Phosphatidmizellen, also von Prototypen der Membranen. Dieses Phänomen gibt auch die Erklärung des Widerstands des Zellinnern (von *Troschin* gedeutet als ein Argument für die Auffassung, daß die Ionen im Protoplasma gebunden sind). Weil das von *Bungenberg de Jong* beschriebene Experiment auch in Anwesenheit von Salz auftritt, kann man schließen, daß ein Zytoplasma mit Lipoproteinmembranen einen viel höheren Widerstand zeigt, als man aus dem Salzgehalt folgern würde.

So kommen wir zu dem Schluß, daß das Protoplasma ein Lipoproteinkoazervat, umgeben von einer Lipoproteinmembran, ist. Wir haben gesehen, daß dieses Koazervat am besten erhalten wird in Gegenwart von Kaliumionen, und es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß die Zelle immer bestrebt ist, eine relativ hohe Kaliumkonzentration zu handhaben. Man könnte die Ansicht verteidigen, daß die Anwesenheit einer Außenmembran eine Bedingung zur Handhabung der Koazervatnatur des Protoplasmas ist.

Zusammenfassung

Die wichtigsten Theorien der Zellpermeabilität, die Membran- und die Sorptionstheorie, gehen aus von sehr verschiedenen Gedanken. Die erste kümmert sich kaum um die Zusammensetzung des Zytoplasmas; wichtig ist nur, daß das Zytoplasma von einer selektiv permeablen Membran umgeben ist. Diese Membran muß über spezifische Aufnahme- (oder Sekretions-) Mechanismen verfügen, denn im allgemeinen nimmt

man an, daß in dieser Membran Lipide eine große Rolle spielen.

Die Sorptionstheorie stellt die Anwesenheit einer Membran in Abrede und versucht die Permeabilitätsphänomene aus den kolloidchemischen Eigenschaften des Zytoplasmas abzuleiten. Dann müssen Ionen und Moleküle direkt aufgenommen und im Zytoplasma spezifisch gebunden werden.

Die starken und schwachen Seiten beider Theorien werden beleuchtet, und es wird versucht, zu einer vorläufigen Synthese der wertvollen Elemente der beiden Theorien zu kommen.

Schrifttum

1) *Troschin, A. S.*, Das Problem der Zellpermeabilität (Jena 1958).

2) *Pfeffer, W.*, Osmotische Untersuchungen (Leipzig 1877).

3) *de Vries, H.*, Jahrb. wiss. Bot. **14**, 427 (1884).

4) *Overton, E.*, Vjschr. naturf. Ges. Zürich **40**, 159 (1896).

5) *Cole, K. S.*, Transact. Faraday Soc. **33**, 966 (1937). – *Fricke, H.* and *H. J. Curtis*, Nature **134**, 102 (1934).

6) *Conway, E. J.* and *P. J. Boyle*, Nature **144**, 709 (1939). – *Conway, E. J.* in *Q. R. Murphy* (Ed.), Metabolic Aspects of Transport across Cell Membranes (Madison 1957).

7) *Levine, R.* et al., Amer. J. Physiol. **163**, 70 (1950); **173**, 207, 219 (1953).

8) *Danielli, J. F.* in *J. A. Kitchin* (Ed.), Recent Developments in Cell Physiology (London 1954).

9) *Ussing, H. H.* in *Q. R. Murphy* (Ed.), Metabolic Aspects of Transport across Cell Membranes (Madison 1957).

10) *Höffler, K.*, Ber. Dtsch. Bot. Ges. **49**, 19 (1931).

11) Siehe z. B. *Netter, H.*, Theoretische Biochemie (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959).

12) *Robertson, R. N.*, Endeavour **16**, 193 (1957).

13) *Brooks, S. C.* and *M. M. Brooks*, The Permeability of living Cells (Berlin 1941).

14) *Ling, G.*, Amer. J. physical Med. **34**, 89 (1955).

15) *Ernst, E.* und *J. Fricker*, Pflügers Arch. **234**, 360 (1934).

16) *Bungenberg de Jong, H. G.* in *Kruyt*'s Colloid Science II (Amsterdam 1949).

17) Siehe 6), *Conway* in Metabolic Aspects of Transport across Cell Membranes.

18) *Bungenberg de Jong, H. G.* and *W. A. L. Dekker*, Kolloid-Beih. **43**, 143, 213 (1935–1936).

19) *Booij, H. L.* and *H. G. Bungenberg de Jong*, Protoplasmatologia I 2, chapter 10, Vienna 1956.

20) *Bungenberg de Jong, H. G.* u. Mitarb., Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amst. **45**, 601 (1942); **55**, 317, 347, 360 (1952); **56**, 203 (1953); **57**, 1, 192, 204, 285 (1954).

21) *Bungenberg de Jong, H. G.* und *P. H. Teunissen*, Kolloid-Beih. **47**, 254 (1938). – *Teunissen, P. H.* und *H. G. Bungenberg de Jong*, Kolloid-Beih. **48**, 33 (1938).

22) *Gorter, E.* and *F. Grendel*, J. Exper. Med. **41**, 439 (1925). – *Danielli, J. F.* and *H. Davson*, J. Cell & Comp. Physiol. **5**, 495 (1935). – *Smitt, F. O.* and *K. J. Palmer*, Cold Spring Harbor Symp. **8**, 94 (1940).

23) *Sjöstrand, Fr. S.*, Klin. Wschr. **1957**, 237. – *Palade, G. E.* in *O. H. Gaebler* (Ed.), Enzymes (New York 1956). – *W. Stoeckenius*, Kolloid-Z. **169** 170 (1960).

24) *Bungenberg de Jong, H. G.* et al., Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amsterdam **60**, 337, 360 (1957); **61**, 22, 279, 292 (1958).

Diskussion

W. Scheele (Hannover): Besteht eine Ähnlichkeit zwischen Ihren Versuchsergebnissen und den Beobachtungen, die man an Lösungen von Seifen macht, bei denen ja auch oberhalb einer kritischen Konzentration Besonderheiten auftreten, die auf die Bildung von Mizellen hindeuten?

Schlußwort *H. L. Booij* (Leiden):

In beiden Fällen handelt es sich um die plötzliche Entstehung von Mizellen. Im Falle der Seife entstehen jedoch kleine kugelförmige Mizellen, und deshalb ist die Änderung in der Leitfähigkeit relativ gering, und sie ist in Anwesenheit von Salzen kaum meßbar. Bei der Widerstandssteigerung des Phosphatidsystems glauben wir, daß große platte Mizellen entstehen; der Anstieg des Widerstands ist sehr groß und unabhängig von den zugefügten Salzen. Die Konzentration der Phosphatide ist gering, weshalb röntgenologische Messungen wohl ausgeschlossen sind.

Aus dem Hygiene-Institut und dem Institut für vegetative Physiologie der Universität Frankfurt am Main

Über die molekulare Morphologie von Desoxyribonucleinsäuren*)

Von A. Kleinschmidt, M. Gehatia und R. K. Zahn

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 12. November 1959)

Die Diskussion über den molekularen Bau der Desoxyribonucleinsäure (DNS) ist seit dem von *Watson* u. *Crick* (1) entworfenen Modell eines spiralig gewundenen Zwillingsmoleküls, das als fortlaufender makromolekularer unverzweigter Faden anzunehmen ist, zu einem gewissen Abschluß gelangt (2). Die Schraubenstruktur besteht aus einem paarigen, sich gegenseitig umwindenden außenliegenden Rückgrat von Desoxyribose und Phosphat, das nach innen, wie Sprossen einer Leiter, die Nucleobasen (Purinderivate: Adenin und Guanin, und Pyrimidinderivate: Thymin, Cytosin bzw. Methylcytosin und bei bestimmten Bakteriophagen Hydroxymethylcytosin) besitzt, die durch Wasserstoffbindungen so untereinander verbunden sind, daß bestimmte Paarungen wie Adenin zu Thymin und Guanin zu Cytosin vorkommen. Dies läßt sich aus sterischen Gründen gut

*) Mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

erklären (3). Dabei ist die Reihenfolge der in Richtung der Längsachse der Doppelhelix auftretenden Nucleobasen noch unbekannt; nur ihre prozentualen Anteile können ermittelt werden (4). Das aus röntgenspektrographischen Untersuchungen gewonnene Modell zeigt je nach Steilheit der Windungen verschiedene Längen einer vollständigen Wendel (Einheitszelle) in Abhängigkeit vom Wassergehalt. Bei der *B*-Konfiguration von *Watson* und *Crick* ist die Ganghöhe 34 Å hoch, der Durchmesser des Zwillingsmoleküls zwischen 20 und 25 Å. Alle röntgenspektrographisch vermessenen DNS-Präparate ver-

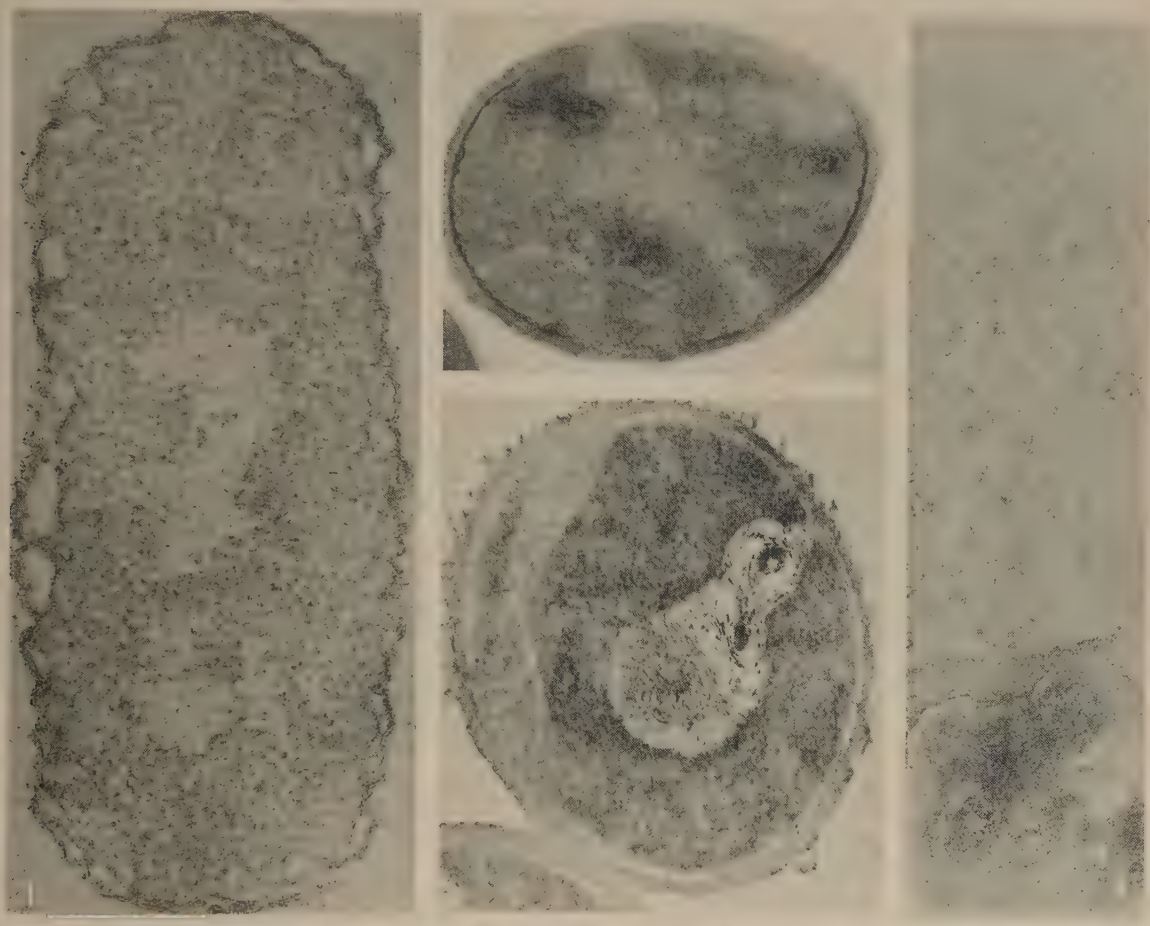


Abb. 1. Proteus mirabilis. Dünnschnitt. Vergr. 67000 mal. $3^1/_2$ Std.-Kultur, belüftet, in brain heart infusion (Difco), 37°. Fixierung (mit gepuffertem 1% OsO_4, p_H 6, Ca^{++}-Zusatz) und Einbettung in Vestopal W nach (9). Dünnschnittmikrotom von Dr. *W. Vogell*, Marburg/Lahn, Schnittdicke < 600 Å. Der Bakterienzelleib ist von einer locker anliegenden mehrschichtigen Zellwand umgeben, die von der Cytoplasmamembran deutlich abgegrenzt werden kann. Das gleichmäßig granulierte Cytoplasma zeigt zentrale Lücken, in die feinstes fädiges Material in verschiedenster Richtung und geringer Konzentration eingelagert ist, mit inniger Verflechtung mit den angrenzenden Cytoplasmabezirken

Abb. 2. Micrococcus pyogenes var. aureus (Staphylococcus aureus). Dünnschnitt. Vergr. 65000 mal. Fixierung und Einbettung wie Abb. 1, Porter-Blum-Mikrotom (Dr. *D. Lang*). In verschiedenen Ebenen geschnittene Kugelbakterien, in rascher Teilung befindlich. (Kultur in Traubenzuckerbouillon 37° C, belüftet, log-Phase). Nach außen glatt abschließende Zellwand, scharfe Grenze des Cytoplasmas durch eine osmiophile Membran, dichtes Cytoplasma mit Zellwandquerungen. Zentral gelegene fädige Gebilde (Nucleoprotein) in dichter Packung, z. T. auch spiralisierende Doppellinien. Relativ dicker Schnitt zur Demonstration der Packung des Kernmaterials

Abb. 3. Staphylococcus aureus, Stamm SA B nach (8). Dünnschnitt. Vergr. 63000 mal. Kontinuierliche Kultur im Chemostaten [s. (14), 37° C in brain heart infusion (Difco) + 1 molar NaCl + 0,001% ÄDTE]. Fixierung, Einbettung und Schnitte wie Abb. 1. Die zottige, stark aufgelockerte Zellwand umschließt große Bakterienzellen mit reichlich Kernmaterial. Meist sind diese feinfädigen Pools kompakt, z. T. auch in kleinen Nestern im Cytoplasma eingelagert. Direkte Verbindung des Kernmaterials mit dem Außenmedium, wobei statt gleichmäßig feiner Fadenanordnungen auch Aggregate (sekundäre Komplexbildung?) auftreten. Mehrfache Zellteilungen angelegt

Abb. 4. Staphylococcus aureus, SA B, mit extrazellulärem DNS-Nucleoprotein. Dünnschnitt. Vergr. 82000 mal. Dem Staphylococcus mit gegliederter breiter Zellwand angelagertes Nucleoprotein als feinstes lockeres Maschenwerk, sehr dünner Schnitt, der die Beobachtung von Einzelfäden ermöglicht (minimale Durchmesser ca. 30 Å)

schiedenster Herkunft weisen den gleichartigen Bau auf (5). Die proteinfreie reine DNS von hohem Polymerisationsgrad zeigt in neutralen Salzlösungen ausgeprägte Viskosität und Strömungsdoppelbrechung.

Bei der Untersuchung von Kernmaterial auf den Gehalt an DNS (6, 7) sind nur Nucleoproteine bei der Aufarbeitung der isolierten Kerne nachgewiesen worden; durch verschiedenartige Methoden lassen sich Begleitproteine entfernen. Jedoch ist die Art und Zahl der Reinigungsprozesse nicht ohne Einfluß auf die Fadenlänge: intensives Bearbeiten ruft neben z. T. nicht näher bestimmbaren Denaturierungserscheinungen auch eine durchschnittliche Verkürzung der anfangs langen Fäden hervor. Die Nucleoproteine sind im Kern der lebenden und sich vermehrenden Zelle strukturell mit Ribonucleoproteinen, freien Proteinen (Enzymen), Lipiden und Metaboliten zu einer Einheit eingebaut. Neben der Analyse in Lösung befindlicher DNS-Präparate wird vielfach versucht, den makromolekularen Aufbau des Zellkerns morphologisch zu untersuchen. Dazu ist die elektronenmikroskopische Abbildung gut geeignet, die bei hoher Auflösung durch eine dem zu untersuchenden Objekt angepaßte Fixierungs- und Präparationsweise ein anschauliches Bild der ganzen Zelle und des Kernfeinbaus liefert. Die dafür geeigneten Dünnschnitte ergeben aber auch dann vergleichbare Strukturen, wenn man künstlich hergestelltes DNS-Proteinmaterial durch Fixierung und Einbettung so untersucht. Schließlich ist die morphologische Analyse gelöster DNS dadurch möglich, daß eine Proteinlösung als Vehikel für DNS-Fäden dient und durch Spreiten auf einer Wasseroberfläche zu einem quasi zweidimensionalen Film umgewandelt und dann auf elektronenmikroskopische Folien übertragen wird. Diese Mischfilme lassen sich für verschiedene Bestimmungen der fädigen Makromoleküle heranziehen.

I. Nucleoproteine in Dünnschnitten

Ausgangsmaterial für die DNS-Präparationen und morphologischen Zelluntersuchungen waren einmal verschiedene Fischspermien [vom Seelachs (Gadus virens) und der Regenbogenforelle[1])], zum anderen Staphylokokken (Micrococcus pyogenes var. aureus, Stamm SAB von *Catlin* u. *Cunningham* (8)]. Daneben wurden Spermatozoen [vom Seeigel (Psammechinus miliaris)] und andere Bakterien (Proteus mirabilis, Leptospiren u. a.) für cytologische Studien benützt.

Fixiert man Einzelzellen in Suspension nach der von *Ryter* u. *Kellenberger* (9) angegebenen und an Colibakterien erprobten Methode in gepufferter Osmiumtetroxydlösung mit Salzzusätzen und behandelt die in Agar suspendierten Zellen mit Uranylacetat nach, so ergibt nach Einbettung in einen Polyester (Vestopal W) (10) der Dünnschnitt an den Orten, wo wir nach allen unseren Kenntnissen das Kernmaterial annehmen, feinste fädige Strukturen, die in engem Kontakt zum Cytoplasma stehen. Bei ruhenden oder sich nicht mehr vermehrenden Zellen ist nur eine geringe Konzentration mit lockerer Fadenbildung vorhanden (Abb. 1 Proteus). Wachsende Bakterien (wie Staphylokokken in der log-Phase der Vermehrung, Abb. 2) zeigen im Zellinnern dichter gepackte und diffuser erscheinende Zonen fädiger Gebilde. Durch Zusatz von 1 molarer NaCl zum Staphylokokken-Nährboden (brain heart infusion Difco) erhält man zwar langsamer sich vermehrende Zellen als im Nährboden ohne NaCl, jedoch tritt bei dem hier vor allem untersuchten Stamm (11) neben der Zellvergrößerung und Zunahme des intrazellulären Kernmaterials eine extrazelluläre DNS-Anhäufung als fädiges Nucleoprotein auf. Die Ausscheidungsvorgänge lassen sich in Dünnschnitten verfolgen. (Abb. 3 und 4). Die intrazellulären paket- oder wollstrangartigen fädigen Ansammlungen liegen nahe der Zellwand oder treten offensichtlich durch diese hindurch. Außerhalb der Zellen liegt ein lockeres fädiges Maschenwerk, das die dichte Packung und hohe Ordnung vermissen läßt. Die Nucleoproteine erscheinen wie abgespult. Ob es sich um Fadenaggregate oder einzelne Fäden handelt, läßt sich im Dünnschnitt nicht eindeutig sagen, da bei der elektronenmikroskopischen Abbildung weder genaue quere Durchmesser (bei Größenordnungen um 30 bis 60 Å) noch mehr oder weniger zufällige Anlagerungen erkannt werden können.

Analoge Schnittbilder jedoch erhält man, wenn man ein künstliches Nucleoprotein aus isolierter langfädiger DNS und einem geeigneten Protein herstellt. Dazu wurde Cytochrom *c* [vom Pferdeherz[2])] verwendet. Dieses präzipitiert reine DNS bei einem Salzgehalt von 0,15 molar zu Flocken. Nach identischer Fixierung und Einbettung erhält man Schnitte durch eine DNS-Cytochrom

[1]) Fa. Mack Illertissen.

[2]) Fa. Mack, Illertissen.

c-Flocke (Abb. 5), wobei neben homogenen Feldern (dichtes Präzipitat) auch reichlich ein netzähnliches Fadenwerk wie beim Staphylokokken-Nucleoprotein sichtbar wird. DNS allein, mit Agar gemischt und fixiert, oder nach einer Behandlung mit Proteinen ergibt keinen geeigneten Kontrast im Elektronenmikroskop.

elektrischer Punkt p_H 10,65 (13)], ergibt bei Abnahme der Konzentration des Lösungsmittels von 1 molar Ammoniumacetat p_H 7 Komplexbildung, die bei 0,15 molar zu maximaler Präzipitation führt (14). Die Bindung von Cytochrom *c*, das im Molekül je 12 freie basische Radikale im Überschuß besitzt (15), mit langfädiger DNS bewirkt,

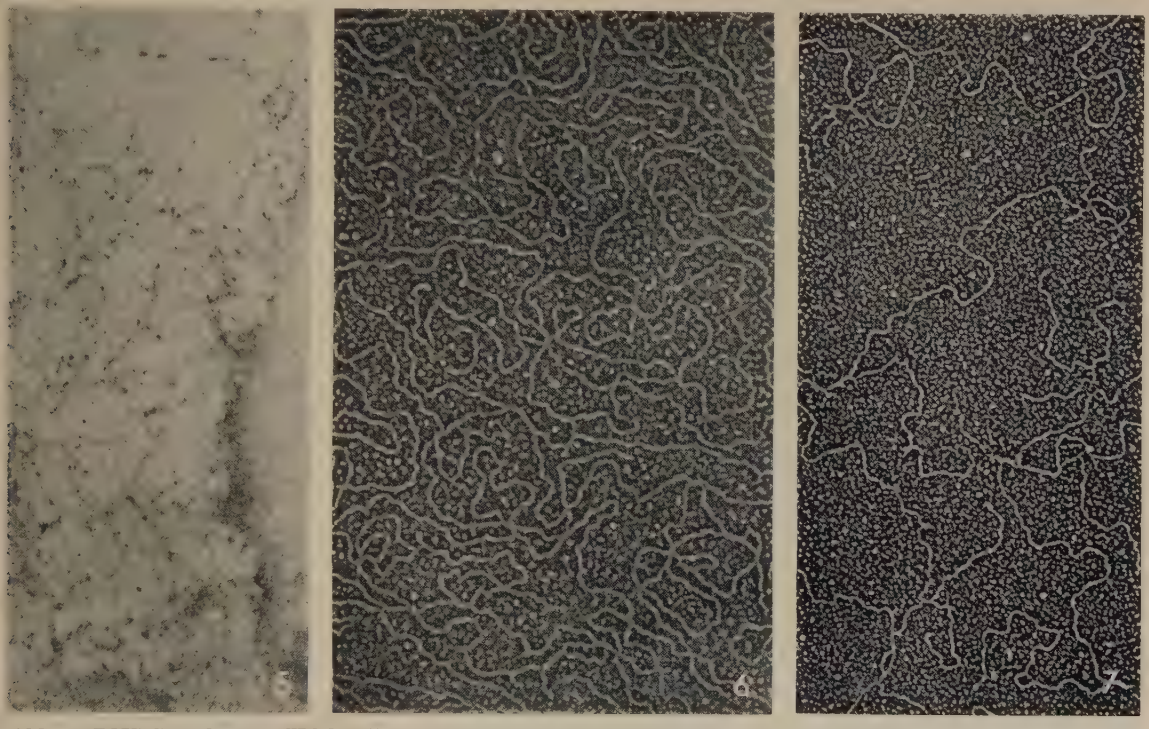


Abb. 5. DNS-Cytochrom *c*-Flocke. Dünnschnitt. Vergr. 130000mal. Zwischen beiderseits gelegenen homogenen Gebilden mit stärkerem Randkontrast (ungleichmäßige Osmiophilie als Fixierungsartefakt) ist ein feinfädiges Maschenwerk ähnlich wie in Abb. 4 vorhanden, das keine gerichteten Nucleoproteinfäden erkennen läßt

Abb. 6. DNS-Cytochrom *c*-Mischfilm (ca. 1 : 10). Pt-Kegelbedampft. Negativ. Vergr. 50000mal. Sehr lange Fäden der Forellen-DNS, z. T. vielfache Überkreuzungen, jedoch einheitliche Fadenbreiten. Granulär erscheinender Cytochrom *c*-Film zwischen den Fäden. Bild eines beliebig gemischten, horizontal liegenden Wollfadensystems. Für Fadenlängenbestimmungen zu dichte Lagerung

Abb. 7. DNS-Cytochrom *c*-Mischfilm (1 : 40). Meßgrundlage. Vergr. 50000mal. Die einzeln liegenden nicht orientierten Fäden überkreuzen sich selten und sind in der Breite einheitlich. Für Messungen an zahlreichen Teilchen (Längenanalyse) eignen sie sich gut. Die Darstellung wesentlich geringerer Durchmesser und feingranulärer Filmstruktur im Vergleich mit Abb. 6 u. 8 rührt wahrscheinlich von einer geringeren Aufdampfschicht (Pt ohne Wolfram) her

II. Morphologische Analyse der DNS-Fäden in Oberflächen-Mischfilmen

Die Erfahrung, daß Lösungen reiner DNS auf wäßrigem Substrat nicht spreitfähig sind [entgegen den Angaben von *James* u. *Mazia* (12)], beruht auf dem stark hydrophilen Charakter der Fadenoberfläche mit freien sauren Valenzen der Phosphatgruppen. Jeder mit der DNS-Oberfläche reagierende Zusatz in Lösungen ändert die Fähigkeit, Filme zu bilden. Die Mischungen mit spreitfähigem Cytochrom *c*, einem basischen Protein [isodaß partiell ionisierte hydrophile Proteingruppen abgesättigt sind und dadurch ein relativ größerer Anteil hydrophober Gruppen, die die Spreitung fördern, für die Ausbildung eines oberflächendenaturierten Films frei ist.

Bildet man während der Spreitung, von höheren Salzkonzentrationen des Lösungsmittels (1 molar Ammoniumacetat) für die DNS-Cytochrom *c*-Mischung ausgehend, ein Diffusionsgefälle bis 0,15 molar, so erreicht man die günstigsten Bedingungen für eine vollständige Spreitung. Ammoniumacetat,

zugleich ein brauchbarer Puffer für Lösungen und Substrat (mit Essigsäure von p_H 3 bis 7), wurde vor allem deshalb verwendet, weil es bei der nachfolgenden Behandlung im Hochvakuum zu sublimieren vermag (16). Es stören also im elektronenmikroskopischen Bild restliche Salzkristalle in der Größenordnung der Makromoleküle nicht.

Die beobachteten mechanischen Eigenschaften des Proteinfilms mit und ohne DNS in höheren Verdünnungen (DNS:Cytochrom c = 1:10 bis 1:100) unterscheiden sich auf dem verwendeten *Langmuir*-Trog mit einem Schubmesser vom vertikalen Typ (14) praktisch nicht. Weder die Flächenbesetzung, noch Kompressibilitäten wiesen Differenzen gegenüber den Kontrollversuchen auf.

Die Übertragung auf elektronenmikroskopische Folien erfolgt durch adsorptive Bindung an die stabile oberflächliche Kohleschicht der Folie; das anhängende Substrat wird nach dem Abtupfen mit der Blende (Pt-Au-Lochblende zum Elmiskop I, ausnützbarer Lochdurchmesser 70 μ) in der Oberfläche von Äthanol und anschließend Isopentan (17) entfernt. Die notwendige Kontrastierung der Fäden wird durch allseitige flache Metallaufdampfung (Kegelbedampfung bei 6 Grad, 4,5 cm Pt-Draht 0,1 mm ⌀ auf Wolframdraht 0,7 mm ⌀, Abstand 11 cm) erzielt (18).

Wird die Kompression des Protein-Mischfilms auf dem Substrat des *Langmuir*-Trogs nur bis zu dem ersten meßbaren

Abb. 8. DNS-Cytochrom c-Mischfilm von Seelachs-DNS [vgl. (14)]. Vergr. 50000mal. Unregelmäßig erscheinende Fäden mit vielen kurzen Stücken, Haken- und Schlaufenbildungen, z. T. auch Aufteilungen. Große kontrastreiche kugelige Gebilde vermehrt vorhanden. Scheinbare Verbreiterung wahrscheinlich durch dickere Bedampfungsschicht als bei Abb. 7 u. 10

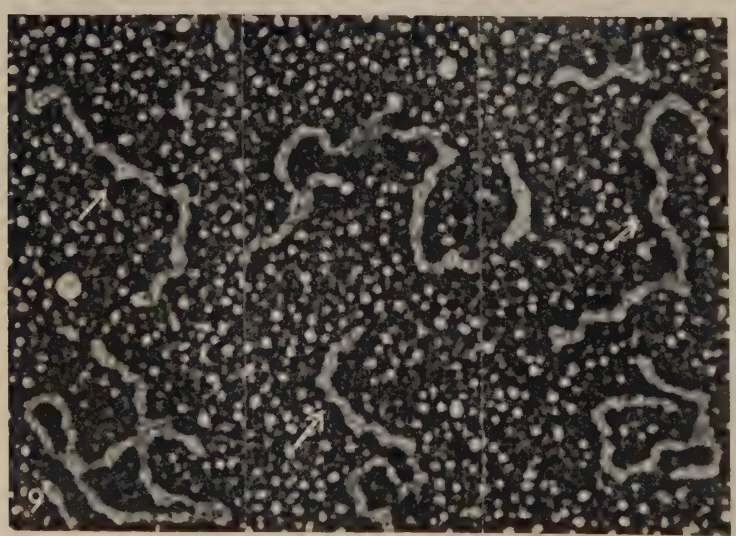


Abb. 9. Ausschnitt (zusammengesetzt) von Abb. 8. Vergr. 110000mal. Einzelfäden mit runden knopfförmigen Enden, stellenweise auch mittelständigen Auftreibungen. Vielfach rhythmische sinusförmige Verdickungen, die auf zwei Anteile schließen lassen (Pfeile →). Mehrfach auch Doppelfäden sichtbar. Rechts einige Aufspaltungen mit Materialablagerungen (Protein?) in der Gabel

Abb. 10. DNS-Cytochrom c-Mischfilm nach DNase-Einwirkung. Vergr. 50000 mal. Nach Behandlung von 0,05% Forellen-DNS mit 1 μg/ml DNase I, p_H 7, in 1 m Ammoniumacetat unter Zusatz von 0,05 m Mg^{++} und Ca^{++} (10:1), 5 min lang, Zusatz von Cytochrom c und sofortiges Spreiten. Neben fadenfreien Feldern Zerfall langer Fäden in einzelne Segmente, z. T. mit Aufspleißungen. Stärkere granuläre Besetzung des Untergrundes

Schubanstieg vorgenommen, etwa 0,1 dyn/cm, entsprechend 1,2 m^2/mg Protein, so treten die DNS-Fäden deutlich hervor. Die Ergebnisse sind stark von der Konzentration und dem Präparat abhängig. Bei einem DNS-Cytochrom *c*-Verhältnis von 1:10 (Abb. 6) erhält man bei Forellen-DNS offensichtlich eine zu dichte Packung, jedoch gleichmäßig ausgebildete Fäden, während Präparate mit Mischungsverhältnissen 1:40 bis 1:100 günstig für die Darstellung von Einzelfäden sind (Abb. 7). Dabei soll gewährleistet sein, daß ihr Verlauf auch bei Überschneidungen und Anlagerungen, die z. T. auch in Form von Schlaufen vorkommen, sicher erkannt werden kann. Dies hängt nach unseren seitherigen Erfahrungen auch von der Lösungszeit des ursprünglichen Präparates in 1 molarem Ammoniumacetat ab; nach 24 Stunden sind noch reichlich geknäuelte DNS-Fäden zu finden.

Die Beschreibung der DNS-Fäden kann verschiedene Ziele verfolgen. Zunächst wurde an einem Präparat von Seelachsspermien, das zwar hochgereinigt, jedoch eine Fadenverkürzung zeigte, eine Längenanalyse aufgestellt (14). Diese ergab bei einer relativ engen Streuung der Längen (entsprechend Abb. 8) Maxima in der Häufigkeitsverteilung, wobei sich die relativen Längen der graphisch gewonnenen Gipfel der Maxima wie 1:2:4:8 verhalten. Bei stark streuenden DNS-Fadenlängen, vor allem wenn die Präparate bis zu 70 und mehr μ lang sind, sind entsprechende Messungen begrenzt durch die Notwendigkeit, eine für die Ausmessung brauchbare Vergrößerung (10000fach mit 25facher Nachvergrößerung durch Projektion) zu erhalten und den ganzen Faden noch verfolgen zu können; viele Fäden reichen über die Plattengrenze (6,5 × 9 cm) hinaus. Die Bedeutung der mehrgipfeligen Längenverteilungen für die makromolekulare Struktur der Desoxyribonucleinsäure kann vor weiteren Versuchen zunächst nicht geklärt werden.

Die gegenüber den früheren Darstellungen der Seelachs-DNS in Rinderserumalbumin-Filmen nun verbesserten Abbildungen in Cytochrom *c*-Filmen ergeben weitere Effekte an den Einzelfäden, die mit der Denaturierung zusammenhängen. Diese können sein (Abb. 9):

a) Endständige Verdickungen (19), die stellenweise triangelförmig auftreten.

b) Unterschiedliche Dicken des Fadens, oft Doppelfadenstruktur (Pfeile).

c) Scheinbare Verzweigungen (durch Anlagerung kurzer Stücke). Möglicherweise kommen hierbei auch echte Verzweigungen als Aufspaltung des Doppelhelix vor.

d) Zusammenhängende flächige Erhabenheiten, die an Überkreuzungsstellen mehrerer Fäden bevorzugt auftreten.

Bei relativ langen, schonend dargestellten Präparaten (Forellen-DNS) sind diese Abweichungen vom Bild des Normalfadens nicht gefunden worden. Es ist naheliegend, diesen Zerfall mit dem Aufbrechen der Wasserstoffbrücken des Zwillingsmoleküls in Zusammenhang zu bringen. Dabei werden zusätzliche Anlagerungen von Protein zu den beobachteten flächigen Verbreiterungen führen.

Desoxyribonucleasen (DNasen), zu DNS-Lösungen gegeben, führen zu einem Abbau, der über Fadenverkürzungen zu morphologisch nicht mehr beobachtbaren Zerfallsprodukten reicht. Vor allem kann zur Zeit nicht entschieden werden, ob dabei während des Spreitens Verluste in das Substrat auftreten. Die DNase I (aus Rinderpankreas, krist. Präparat von *Worthington*) wirkt schon in Verdünnungen von 1 μg/ml, unter Zusatz von $Mg^{\cdot\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$, p_H 7 in 1 molarem Ammoniumacetat, innerhalb 5 min so rasch depolymerisierend, daß auch im elektronenmikroskopischen Bild neben Fadenbruchstücken, die stellenweise Aufspleißungen (Abb. 10) zeigen, auch völliges Fehlen fädiger Elemente beobachtet wird. Das Präparat wird in gleicher Weise, durch Zusatz von Cytochrom *c* nach Depolymerisierung, wie die vorigen (Abb. 6 bis 9) hergestellt.

Dieser depolymerisierenden Wirkung in vitro steht der Einfluß gegenüber, der von hochverdünnten DNasen auf lebende und sich vermehrende Zellen in Nährlösungen zu beobachten ist (20). Bis jetzt konnte hierzu kein morphologisches Korrelat bei Dünnschnitten durch rasch wachsende Zellen gefunden werden.

Zusammenfassung

Die im Elektronenmikroskop sichtbar gemachten Feinstrukturen von Kernmaterial und isolierten Desoxyribonucleinsäuren (DNS) sind:

1. Feine Fäden in Dünnschnitten durch Bakterienzellkerne, die je nach den Zellvermehrungs- und Wachstumsbedingungen in typischer Anordnung vorgefunden werden; oder ähnliche Gebilde künstlicher Gemische von reiner DNS und Protein, wobei im Präzipitat die Fäden ungeordnet sind.

2. Variabel lange, oft vollständig abgebildete Fäden von reiner DNS in einem Oberflächen-Mischfilm mit Cytochrom *c*, deren Analyse durch quantitative Präparation zur Möglichkeit führt, von dem Ausgangs-DNS-Material Molekulargewichte zu bestimmen und Längenverteilungen anzugeben. Die beobachteten Denaturierungserscheinungen sind vielgestaltig, weisen aber auf

den molekularen Bau der Doppelhelix, einer Zwillingsmolekel mit Wasserstoffbrücken zwischen den Nucleotidpaaren, hin.

Schrifttum

1) *Watson, J. D.* a. *F. H. Crick*, Nature **171**, 737 (1953).
2) The Chemical Basis of Heredity (ed. *W. D. McElroy* and *B. Glass*), (Baltimore Md., 1957).
3) *Engström, A.* and *J. B. Finean*, Biological Ultrastructure, 266 (New York 1958).
4) The Nucleic Acids (ed. *E. Chargaff* and *J. N. Davidson*), Vol. I and II (New York 1955).
5) *Hamilton, L. D., R. K. Barclay, M. H. F. Wilkins, G. L. Brown, H. R. Wilson, D. A. Marvin, H. Ephrussi-Taylor* and *N. S. Simmons*, J. Biophys. Biochem. Cytol. **5**, 397 (1959).
6) *Vendrely, R.* and *C. Vendrely*, Internat. Rev. Cytol. **5**, 171 (1956).
7) *Allfrey, V.*, The Cell (ed. *J. Brachet* and *A. E. Mirsky*), Vol. I, 258 (New York 1959).
8) *Catlin, B. W.* and *L. S. Cunningham*, J. Gen. Microbiol. **19**, 522 (1958).
9) *Ryter, A.* et *E. Kellenberger*, Z. Naturforschg. **13b**, 597 (1958).
10) *Kellenberger, E., W. Schwab* et *A. Ryter*, Experientia **12**, 421 (1956).
11) siehe *Cunningham, L., B. W. Catlin* and *M. Privat de Garilhe*, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4642 (1956).
12) *James, T. W.* and *D. Mazia*, Biochim. Biophys. Acta **10**, 367 (1953).
13) Biochemisches Taschenbuch (Herausg. *H. M. Rauen*), 235 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956).
14) *Kleinschmidt, A.* u. *R. K. Zahn*, Z. Naturforschg. **14b**, 770 (1959).
15) *Leaf, G., N. E. Gillies* and *R. Pirrie*, Biochem. J. **69**, 605 (1958).
16) *Williams, R. C.* and *D. Fraser*, J. Bacter. **66**, 458 (1953).
17) *Kleinschmidt, A.* u. *R. K. Zahn*, IV. Internat. Kongr. Elektronenmikroskopie Berlin 1958 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959).
18) *Reimer, L.*, Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, 186 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959).
19) *Hall, C. E.* and *M. Litt*, J. Biophys. Biochem. Cytol. **4**, 1 (1958).
20) *Zahn, R. K., A. Kleinschmidt* u. *M. Gehatia*, Kolloid-Z. **169**, 168 (1960).

Aus dem Institut für vegetative Physiologie und dem Hygiene-Institut der Universität Frankfurt am Main

Über die Molekulargewichtsverteilung von Desoxyribonucleinsäure in der Ultrazentrifuge*)

Von M. Gehatia, R. K. Zahn und A. Kleinschmidt

Mit 5 Abbildungen in 25 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 12. November 1959)

Einführung

Die Bestimmung des Molekulargewichtes der Desoxyribonucleinsäure (DNS) mit Hilfe der Ultrazentrifuge ist noch mit vielen Schwierigkeiten verbunden:

1. Da DNS-Molekeln meistens als sehr lange geknäuelte Fäden auftreten, ist ihre Lösung schon bei Konzentrationen (c) von 0,05%–0,10% sehr viskos. Bei noch größeren Verdünnungen kann man die mit der angewandten Schlierenmethode gewonnenen Gradienten nicht mehr beobachten. Darum muß man unter diesen Umständen nur viskose Lösungen untersuchen, die lediglich kleine Sedimentationskonstanten (s) angeben.

2. Bei zunehmenden Werten von c bilden DNS-Fäden ein Netz, welches sich gelähnlich verhält. Die gewonnene s-Konstante bleibt in diesem Fall vom Molekulargewicht unabhängig.

3. Nach den *Svedberg*schen (1) Formeln soll man bei der Bestimmung des Molekulargewichtes den Nullwert der Sedimentationskonstante (s_0) anwenden. Jedoch stellt im Bereich der bei der Schlierenoptik erforderlichen Konzentration die Abhängigkeit s von c eine unbekannte nichtlineare Funktion dar, deren Extrapolation nicht immer sicher ist.

4. Wegen der hohen Viskosität ergeben meistens die Schlierenkurven von DNS auch bei der ausgeprägten Heterogenität einen dünnen Streifen, und darum ist die Trennung der Fraktionen sowie die Bestimmung der Polydispersität unmöglich.

5. Mit Hilfe der UV-Absorptionsoptik kann man Lösungen von 0,001% – 0,002% untersuchen. Ihre Viskosität nähert sich der des Lösungsmittels; darum weichen die erhaltenen s-Konstanten unbedeutend von s_0 ab. Die Durchführung derartiger Methoden ist aber nicht einfach. Es müssen viele zusätzliche Eichversuche gemacht werden, um die Transformationsfunktionen, die die densitometrischen in die Konzentrationskurven umwandeln, festzustellen.

6. Die Bestimmung des Molekulargewichtes der DNS nach der Gleichgewichtsmethode von *Meselson* u. a. (2), die die Ultrazentrifugierung während etwa 30 Stunden erfordert, scheint nicht in allen Fällen genug ge-

*) Mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

prüft zu sein. Bei sehr langen Fäden erfordert das Gleichgewicht sehr große Versuchsdauer trotz Anwendung einer mit Caesiumchlorid gesättigten Lösung. Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung der polydispersen Substanzen ist nach dieser Methode unsicher.

7. Da die DNS im isoelektrischen Punkt nicht stabil ist, müssen die Versuche bei höheren p_H-Werten durchgeführt werden. Unter diesen Bedingungen läßt sich der Einfluß der Gegenionen nicht vollkommen ausschalten. Deshalb sind die mit der Ultrazentrifuge gewonnenen Werte der *s*-Konstante nicht zuverlässig.

8. Für die Bestimmung des Molekulargewichtes ist die Kenntnis der Diffusionskonstante (*D*) notwendig. Die Bestimmung

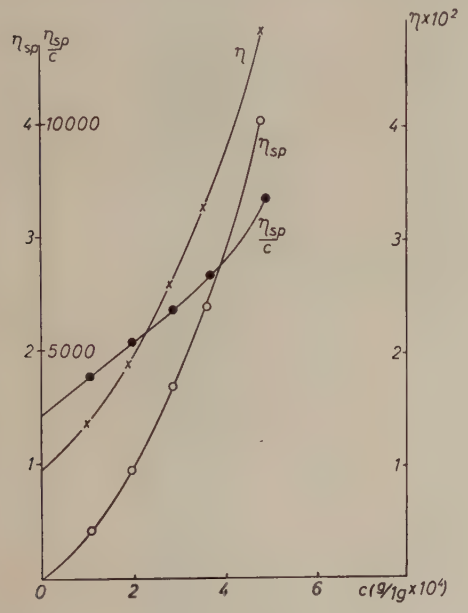


Abb. 1. Die Abhängigkeit von η, η_{sp} und $\frac{\eta_{sp}}{c}$ von der Konzentration

der *D*-Konstante aus den mit einem Diffusionsgerät erhaltenen experimentellen Kurven ist jedoch unsicher, da die *Brown*sche Bewegung dieser Riesenmolekeln so langsam ist, daß sich die Fluktuationen oft im Bereich der experimentellen Fehler und der Ungenauigkeit der Technik befinden.

Auch mit anderen Methoden, wie z. B. der Lichtstreuung, konnte man bis heute keine besseren Ergebnisse für die Bestimmung des Molekulargewichtes sehr langer DNS-Fäden erreichen. Damit ist auch der Vergleich mit den mit der Ultrazentrifuge erhaltenen Ergebnissen unbrauchbar.

Heute werden lediglich Annäherungsmethoden für die Bestimmung des Molekulargewichtes der DNS angewandt. Zunächst werden mit der Schlierenoptik bei verschiedenen Konzentrationen *s*-Konstanten ermittelt. Nun werden $1/s$-Werte gegen die Konzentration (*c*) aufgetragen, da diese Funktion fast eine Gerade ergibt. Auf diese Weise kann man den Nullwert, s_0, für *s* erhalten. Man kann jedoch auch unmittelbar aus einer sehr verdünnten Lösung von 0,001%–0,002% DNS bestimmen, da in diesem Falle die *s*-Konstante nur sehr wenig von ihrem Nullwert abweicht. Für die Untersuchung solcher Lösungen ist die UV-Absorptionsoptik notwendig. Nach der Formel von *Mandelkern* und *Flory* (3) läßt sich die *s*-Konstante mit der „intrinsic viscosity" in Beziehung nehmen. Da diese Theorie für lange, flexible, durchspülbare, prolate Ellipsoide gilt, läßt sie sich auf DNS anwenden.

Die „intrinsic viscosity" liefert nach den *Simha*-Funktionen (4) auch das Achsenverhältnis für prolate flexible Molekeln. Auf diese Weise kann man die Dimensionen des mittleren DNS-Knäuels angenähert ableiten.

Durchführung der Versuche

Die aus der Forellenmilch gewonnene DNS (Firma Mack, Illertissen) wurde im *McIlvaine* (5)-Puffer, p_H 4,97, gelöst.

a) *Aus den pyknometrischen Messungen*, die mit einem Sonderpyknometer (6) bei 25° C durchgeführt wurden, ließ sich das partielle spezifische Volumen, $V^* = 0{,}55 \pm 0{,}05\,cm^3/g$, und die Dichte des Lösungsmittels, $\varrho_0 = 1{,}0141\ g/cm^3$, berechnen.

b) *Die Viskositätsmessungen* wurden mit einem *Ostwald*-Viskosimeter bei 25° C durchgeführt (siehe Tabelle 1 und Abb. 1).

Tabelle 1

Viskositätsmessungen der DNS in *McIlvaine*-Puffer, p_H 4,97 bei 25° C

Konzentration *c* (gDNS/1 g Lösung) · 10^4	Auslaufzeit *t* (sec)	Spezifische Viskosität $\eta_{sp} = \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right)$	η_{sp}/c	Viskosität η (Centipoise)
0,000	139,0	0,0000	(3650)	0,9554
1,015	202,0	0,4532	4468	1,3885
1,907	275,7	0,9835	5157	1,8952
2,868	378,0	1,7195	5995	2,5984
3,617	474,1	2,4109	6665	3,2590
4,842	707,3	4,0885	8444	4,8620

η_0 bedeutet die Viskosität des Puffers.

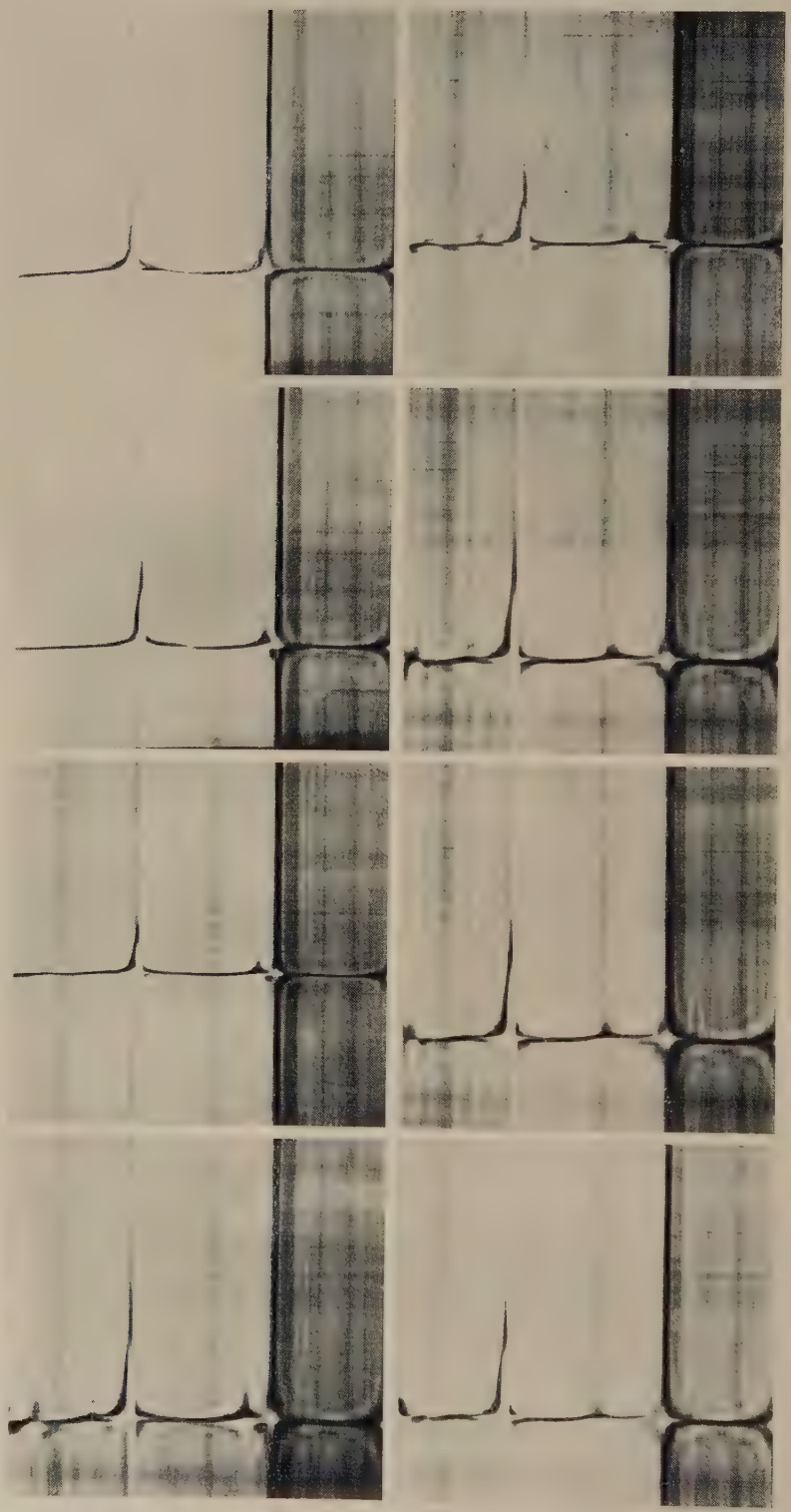


Abb. 2a. Die Sedimentationsaufnahmen der DNS in *McIlvaine*-Puffer bei 12750 Upm, 25° C und mittels einer 1,2 dicken Unterschichtungszelle in einer luftgetriebenen „Phywe"-Ultrazentrifuge. 0,05% DNS

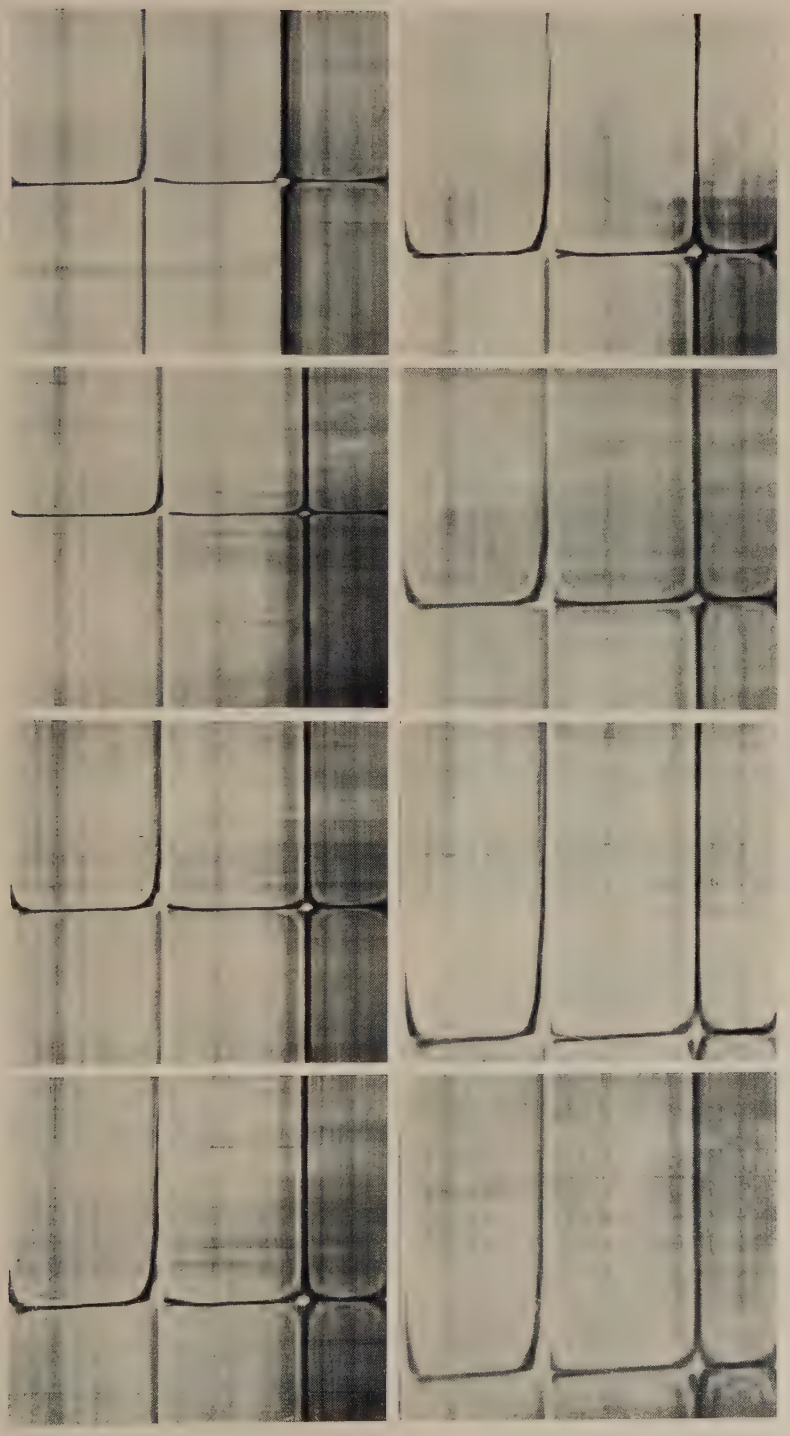


Abb. 2b. Die Sedimentationsaufnahmen der DNS in *McIlvaine*-Puffer bei 12750 Upm, 25° C und mittels einer 1,2 dicken Unterschichtungszelle in einer luftgetriebenen „Phywe"-Ultrazentrifuge. 0,10% DNS

Auf Grund der Viskositätsmessungen ist die „intrinsic viscosity" $[\eta]_{c=0} = 3650$, bei c = (g-DNS/l g-Lösung). Mit Hilfe der pyknometrischen Meßwerte lassen sich auch andere in der Literatur oft angegebene Ausdrücke für die „intrinsic viscosity" ermitteln, so wie $[\eta]_{c^*=0} = 35{,}99$ cm³/g, wobei c^* = (g-DNS/100 cm³ Lösung) ist, und $[\eta]_{\Phi=0} = 6541$, wobei Φ das Volumen der DNS in cm³ durch 1 cm³ Lösung bedeutet.

c) *Sedimentationsmessungen in der Ultrazentrifuge*

DNS-Lösungen von 0,05% und 0,10% in *McIlvaine*-Puffer, p_H 4,97, wurden zuerst mit einer luftgetriebenen „Phywe"-Ultrazentrifuge im *Paul-Ehrlich*-Institut (Frankfurt a. M.) bei 25° C und 12750 Upm in einer Unterschichtungszelle (d = 1,2 cm) durchgeführt (Abb. 2: a und b).

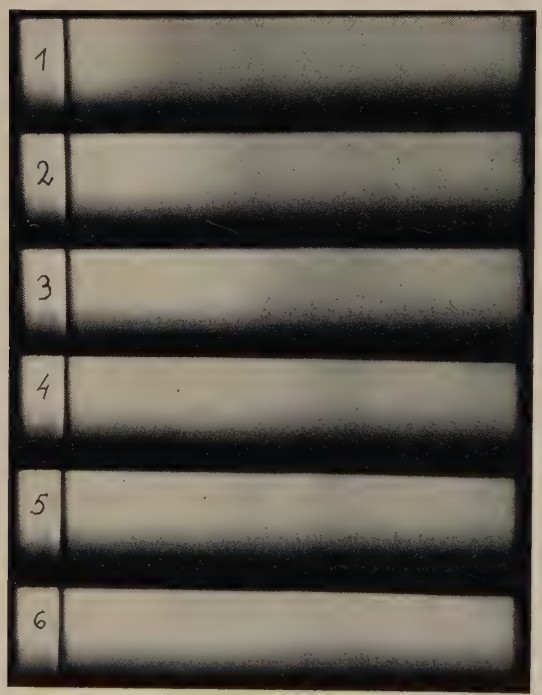


Abb. 3. UV-Absorptionsaufnahmen einer 0,002% DNS-Lösung (*McIlvaine*-Puffer, „Spinco" Ultrazentrifuge; 59780 Upm; 25° C)

Die mit der Phasenkante erhaltenen Gradientenkurven bilden einen dünnen Streifen, welcher sich trotz der Polydispersität nur wenig verbreitet. Die Sedimentationskonstante bleibt in beiden Fällen sehr klein. Auf Grund der erhaltenen s, sowie der geringen Verbreiterung der Gradientenkurve lassen sich bezüglich der Molekulargewichtsverteilung bzw. des mittleren Molekulargewichtes keine Schlüsse ziehen.

Ein anderer Versuch wurde mit 0,002% DNS-Lösung mit Hilfe der UV-Absorptionsoptik durchgeführt („Spinco"-Ultrazentrifuge, Modell E, Beckman-Werk, München). Die Lösung wurde mit einer üblichen, 1,2 cm dicken Zelle bei 59780 Upm und 25° C zentrifugiert.

Die UV-Absorptionsaufnahmen (Abb. 3) wurden densitometrisch ausgemessen (Abb. 4).

Da die Ordinaten der densitometrischen Kurven den Ordinaten der Konzentrationskurven nicht proportional sind, war es notwendig, auf Grund mehrerer Eichversuche die Transformationsfunktion abzuleiten. Mit deren Hilfe ließen sich die experimentellen Extinktionsaufnahmen in die exakten Konzentrationskurven umwandeln. Ferner wurden aus diesen theoretischen integralen Funktionen die theoretischen Gradientenkurven gebildet.

Während der verhältnismäßig kurzen Sedimentationsdauer konnte die im Vergleich zur Polydispersität geringe Verbreiterung der Gradientenkurven durch Diffusion vernachlässigt werden. Deshalb läßt sich jeder Teil der Kurve als eine einzige Funktion betrachten, die nur *eine* einheitliche Sedimentationsbewegung ausübt. Auf diese Weise wurden die Häufigkeiten aller beteiligten Fraktionen nach den ihnen entsprechenden s-Werten festgelegt. Diese normalisierten Häufigkeitsfunktionen gaben die Verteilung der Sedimentationskonstanten an (Abb. 5).

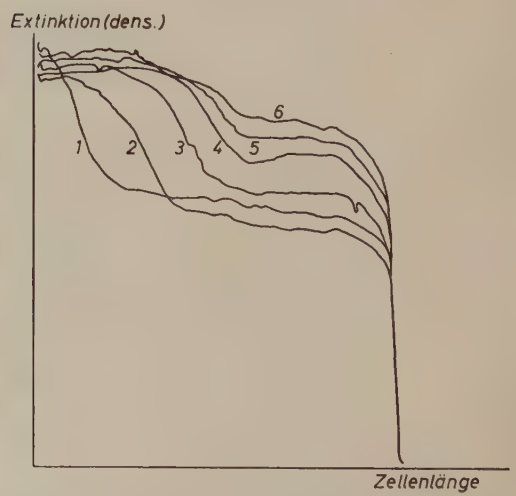


Abb. 4. Aus UV-Absorptionsaufnahmen gewonnene densitometrische Kurven aus Abb. 3

Es hat sich gezeigt, daß die Häufigkeit der Sedimentationskonstante eine mehrgipfelige charakteristische Kurve darstellt. d. h. daß

die DNS mehrere polydisperse Fraktionen enthält. Schon nach kurzer Sedimentationszeit haben sich die schweren Fraktionen auf dem Boden der Zelle abgesetzt und erscheinen nicht mehr bei den späteren Kurven. Mit fortschreitender Sedimentation fehlen immer mehr Fraktionen. Schließlich bleiben nur die leichtesten sichtbar.

Auswertung der Ergebnisse

a) *Auswertung des mittleren Molekulargewichtes*

Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen, wie z. B. die „intrinsic viscosity", liefern bei polydispersen Substanzen lediglich die Mittelwerte. Im Falle der untersuchten DNS bedeutet die Größe $\langle[\eta]_{c^*=0}\rangle = 35{,}99\ \mathrm{cm^3/g}$ nur einen Mittelwert. Aus der Verteilung der Sedimentationskonstanten wurde ihr entsprechender Mittelwert zu $\langle s\rangle = 1{,}935 \cdot 10^{-12}$ sec bestimmt. Auf Grund dieser Angaben, sowie

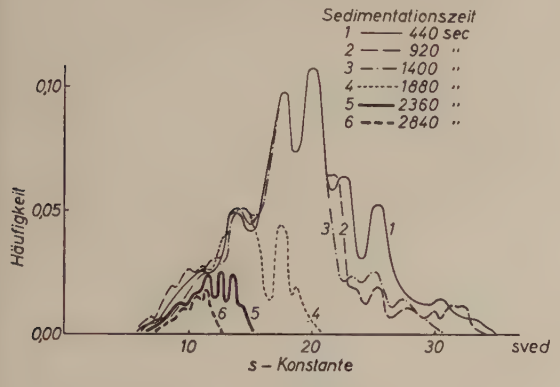


Abb. 5. Verteilung der s-Konstanten nach Sedimentationsaufnahmen

aus dem part. spez. Vol., V^*, aus der Viskosität des Lösungsmittels, η_0, aus der Dichte der Lösung, ϱ, und der *Loschmidt*schen Zahl N, war nach Formel von *Mandelkern* und *Flory* (3) für flexible, durchspülbare, prolate Ellipsoide das Molekulargewicht zu berechnen:

$$M^{2/3} = \frac{\langle s\rangle \langle[\eta]_{c^*=0}\rangle^{1/3}\ \eta_0\ N}{2{,}5 \cdot 10^6\ (1 - V^*\ \varrho)}\ . \qquad [1]$$

Das mittlere Molekulargewicht ergab sich zu $\langle M\rangle = 6{,}1 \cdot 10^6$.

b) *Auswertung der Dimensionen der gelösten DNS-Moleküle*

Das Verhältnis der großen zur kleinen Achse, $p > 1$, für sehr lange, prolate Ellipsoide kann man aus der Formel von *Simha* (4) mit folgendem Näherungsausdruck ableiten:

$$[\eta]_{\Phi=0} \approx 0{,}267\ \frac{(\ln 2p - 1{,}25)}{(\ln 2p - 1{,}5)\ (\ln 2p - 0{,}5)}\ . \qquad [2]$$

Nach dieser Methode wurde der Mittelwert für das Achsenverhältnis der gelösten DNS-Stäbchen als $\langle p\rangle = 380$ gefunden.

Aus den *Perrin*schen (7) Funktionen kann man im Falle der Sedimentation sehr langer, prolater, ellipsoidaler Teilchen folgende Beziehung angeben:

$$\frac{s\ \eta}{0{,}222 \ln 2p} = a^2\ (\varrho_h - \varrho)\ , \qquad [3]$$

wobei a der Durchmesser der prolaten Ellipsoide oder des Zylinders, ϱ_h die Dichte dieses Zylinders (die Gesamt-Dichte des DNS-Fadens mit dem in dem Knäuel enthaltenen Lösungsmittel) bedeutet.

Das Volumen eines solchen Zylinders läßt sich als $(1/4)\ \pi\ a^2\ b = (1/4)\ \pi\ a^3\ p$ angeben, wobei b die Länge des Stäbchens ist. Daraus folgt:

$$(1/4)\ \pi\ a^3\ p\ \varrho_h = M/N\ . \qquad [4]$$

Aus [3] und [4] bekommt man eine kubische Gleichung für a:

$$a^3 + k\,a - l = 0 \qquad [5]$$

wobei

$$k = \frac{s\ \eta}{0{,}222\ \varrho \ln 2p}$$

und

$$l = \frac{4\ M}{N\ p\ \pi\ \varrho}\ .$$

Mit Hilfe der oben erhaltenen Größen läßt sich [5] in die Gleichung [5a] überführen:

$$a^3 + 1{,}297 \cdot 10^{-14}\ a - 33{,}45 \cdot 10^{-21} = 0\ . \qquad [5a]$$

Die Lösung der Gleichung [5a] gibt $\langle a\rangle = 31$ Å. Die mittlere Länge der DNS-Moleküle wird danach $\langle b\rangle = 1{,}178\ \mu$. Aus [4] kann man jetzt auch $V_h = \frac{1}{\varrho_h} = 0{,}86\ \mathrm{cm^3/g}$ bestimmen.

Das partielle spezifische Volumen der DNS, V^*, ist 0,55 cm³/g. Der wahre Durchmesser der DNS-Moleküle (ohne Lösungsmittel) a_{DNS} kann errechnet werden, unter der Voraussetzung, daß die Länge des hydrodynamischen und des DNS-Zylinders unverändert bleibt:

$$\frac{a_{\mathrm{DNS}}}{a} = \left(\frac{V^*}{V_h}\right)^{1/2}. \qquad [6]$$

Nach [6] wird der wahre Durchmesser des DNS-Stäbchens 25 Å; ein DNS-Zylinder, der 1 μ hoch ist, wiegt $9{,}15 \cdot 10^{-18}$ g.

Es ist bemerkenswert, daß die Ergebnisse für $a_{\mathrm{DNS}} = 25$ Å und $V^* = 0{,}55$ bzw. $a = 31$ Å und $V_h = 0{,}86$ sehr stabil sind, d. h. daß

auch große Unterschiede bei der Bestimmung von $\langle[\eta]\rangle$, $\langle p\rangle$ und $\langle s\rangle$ nur unwesentliche Abweichungen von dem Durchmesser $a_{\mathrm{DNS}} = 25$ Å verursachen.

Diskussion

a) Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann man als Modell der gelösten DNS-Molekeln in der Ultrazentrifugenzelle Stäbchen mit 25 Å Durchmesser annehmen. Dieser Wert ermöglicht die unmittelbare Auswertung der Molekulargewichtsverteilung.

Aus Gl. [1], [2] und [3] kann man das folgende Verhältnis zwischen s und p angeben:

$$s = k\left[\frac{(\ln 2\,p - 1{,}5)\,(\ln 2\,p - 0{,}5)}{(\ln 2\,p - 1{,}25)}\right]^{1/3}, \qquad [7]$$

wobei

$$k = \frac{6{,}51 \cdot 10^{-8}\, N^{1/3}\, V_h^{2/3}\, \eta_0}{a^2\,(1 - V^*\,\varrho)}\,.$$

Mit Hilfe der Gl. [7] kann man für jedes s ein entsprechendes p und damit auch M finden. Auf diese Weise ist es möglich, aus der Verteilung der Sedimentationskonstanten die Verteilung des Molekulargewichtes unmittelbar aus der experimentellen oder theoretischen Gradientenkurve abzuleiten.

Eine andere Bestimmung der Polydispersität ohne Fraktionierung, ohne daß man die Sedimentationskonstante gegen die entsprechenden Werte des Molekulargewichtes aufträgt, ist unmittelbar aus den gegebenen Gradientenkurven mit Hilfe der neuen Momentenmethode (8) bzw. der „Dreipunktmethode" (9) möglich. Für diesen Zweck wird ein zusätzlicher Versuch bei sehr niedriger Touren-Zahl während der Dauer von 2–3 Tagen durchgeführt. Die Sedimentation sollte so durchgeführt werden, daß alle Fraktionen in der Schwebe bleiben. Die Verbreiterung der Kurve durch Diffusion ist groß im Vergleich zur Verbreiterung infolge Polydispersität. Die Genauigkeit der neuen Methoden und ihre Korrekturen im Falle der Sedimentation von Polyelektrolyten werden zur Zeit geprüft.

Frl. Dr. *L. Hübner* aus dem Paul-Ehrlich-Institut, Frankfurt a. M., und Herrn *G. Zwarg* aus dem Beckman-Werk in München danken wir für die Hilfe und die Mitarbeit bei der Durchführung der Sedimentationsversuche.

Zusammenfassung

Das Molekulargewicht der aus der Forellenmilch gewonnenen Desoxyribonucleinsäure wurde mit Hilfe der Ultrazentrifuge untersucht. Wegen der hohen Viskosität mußte man eine sehr verdünnte Lösung von 0,002% DNS in *McIlvaine*-Puffer (p_H 4,97) anwenden. Die experimentellen Konzentrationskurven wurden mit UV-Absorptionsoptik aufgenommen, und danach ließen sich auch die theoretischen Gradientenkurven ableiten.

Es hat sich gezeigt, daß DNS mehrere polydisperse Fraktionen enthält, die eine mehrgipfelige charakteristische Verteilung darstellen mit einer mittleren Sedimentationskonstante von 19,35 sved. Auf Grund dieser Konstante sowie auch aus den Viskositätsmessungen, die die „intrinsic viscosity" $\langle[\eta]_{\Phi=0}\rangle = 6541$ liefern, wurde der Mittelwert für das Achsenverhältnis $\langle p\rangle = 380$ und für das Molekulargewicht $\langle M\rangle = 6\,100\,000$ festgestellt. Die mittlere Dicke der DNS-Moleküle ist 25 Å und die Länge 1,178 μ.

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung kann nach dieser Methode sowie auch nach der neuen Momentenmethode bzw. nach der „Dreipunktmethode" unmittelbar aus der experimentellen Gradientenkurve abgeleitet werden.

Schrifttum

1) *Svedberg, T.* und *K. O. Pedersen*, Die Ultrazentrifuge (Dresden und Leipzig 1939).
2) *Meselson, H., F. W. Stahl* und *J. Vinograd*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **43**, 581 (1957).
3) *Mandelkern, I.* und *P. J. Flory*, J. Chem. Phys. **20**, 212 (1952).
4) *Simha, R.*, J. Chem. Phys. **44**, 25 (1940).
5) *Rauen, H. M.*, Biochemisches Taschenbuch S. 652, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.
6) *Gehatia, M.*, Dissertation (Jerusalem 1956).
7) *Perrin, F.*, J. Phys. Rad. **7**, 1 (1936).
8) *Gehatia, M.*, Kolloid-Z. **167**, 1–17 (1959).
9) *Gehatia, M.*, Kurzmitteilung II/C/4, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden (1959).

Aus dem Institut für vegetative Physiologie und dem Hygiene-Institut der Universität Frankfurt am Main

Biochemisches Verhalten von Desoxyribonucleinsäure*)

Von R. K. Zahn, A. Kleinschmidt und M. Gehatia

(Eingegangen am 12. November 1959)

Es wird angestrebt, ein biochemisches Untersuchungsobjekt am Ort des natürlichen Vorkommens auf seine Reaktionsweise zu prüfen, z. B. für Desoxyribonucleinsäure (DNS) und DNS-spezifische Fermente wie die Desoxyribonucleasen (DNasen) das Verhalten am Modell der tätigen Zelle.

Es ist jedoch bis jetzt nur in einzelnen Fällen gelungen, überhaupt eine biologische Wirkung der DNS nachzuweisen: z. B. erbliche Änderung des Kolonietypus (1) und der Resistenz gegen Antibiotika (2) (sog. Transforming Principle), Erbübertragung vermittels infizierender Phagen (3) (sog. Transduction) und Erbänderung durch DNS-Injektion in höhere Tiere (4).

Eine allgemeine biologische Wirkung der DNS war bislang unbekannt. Es gibt in der Literatur jedoch Hinweise, die auf solche Wirkungen schließen lassen. Eine amerikanische Arbeitsgruppe untersuchte die biochemischen Folgen massiver Röntgendosen auf

*) Ausgeführt mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Ratten (5). Sie fanden, daß in den folgenden Tagen zwei die DNS depolymerisierende Fermente – DNasen – auftraten. Diese Nucleodepolymerasen ließen sich z. B. durch ihre p_H-Wirkungsoptima als DNase I und DNase II identifizieren. Sie wurden jedoch maximal zu ganz verschiedenen Zeiten im Blut und Urin gefunden. Wären sie durch Kernzerfall entstanden, so hätten beide gleichzeitig frei werden sollen; so jedoch darf man damit rechnen, daß zumindest eines der beiden Fermente reaktiv gebildet ist. Zunächst könnte man meinen, daß hier möglicherweise eine Abwehrreaktion vor sich geht, ein in diesem Falle ganz besonders zweckmäßig erscheinender Vorgang, wenn man bedenkt, daß ohne das Auftreten der DNasen aktive Erbmasse im Organismus an den falschen Platz verpflanzt werden könnte. Es wäre zu erwarten, daß der adäquate Stimulus für die DNase-Aktivitätserhöhung aus dem Kern ausgetretene DNS ist. Wir haben, um dies zu prüfen, Ratten und Kaninchen mit DNS gespritzt und konnten das Auftreten zweier verschiedener DNase-Aktivitäten nachweisen (6). Mit diesem Befund scheint eine Frage gelöst zu sein, aber zumindest eine weitere stellt sich neu: haben die DNasen *nur* diese eine Polizeifunktion der Abwehr standortfremden Erbgutes?

Man könnte eine Antwort in den zahlreichen Experimenten der Natur suchen: z. B. bei der Befruchtung und bei der Phageninfektion dringt DNS in Zellen ein. In beiden Fällen jedoch kommt es zur DNS-Vermehrung und dann zur Vermehrung der Individuen. Man darf annehmen, daß in beiden Fällen eine DNase-Aktivitätssteigerung stattfindet (7). Hier scheint also die Vermehrung durch das Ferment nicht gestört zu werden. An sich sollte man dies erstaunlich finden, da man weiß, daß DNase die notwendige DNS nicht nur im Reagenzglas abbaut (8), sondern auch das Transforming Principle zerstört (2) und, wie eine belgische Forschergruppe findet, auch das Wachstum und die Entwicklung von Zellen in Kultur negativ beeinflußt (9). Demgegenüber finden andere Autoren, z. B. *Brody* (10), daß Regenerationsprozesse an der Leber unter DNase-Aktivitätssteigerung einhergehen. Hier besteht also DNS-Vermehrung und gesteigerte zelluläre Entwicklung bei DNase-Aktivitätserhöhung. Besonders interessant wird das Problem durch den Befund von *Brody* (10), daß auch bei experimenteller Carcinogenese die DNS-vermehrung und beschleunigte zelluläre Entwicklung unter DNase-Aktivitätserhöhung abläuft. Zeitlich gesehen ist die Fermentaktivität sogar primär. Es stellt sich also nochmals die Frage: wie wirken DNasen auf Zellen?

Wir haben bislang zwei DNasen testen können.

1. DNase I wirkt in Konzentrationen von $0{,}1–10 \cdot 10^{-6}$ g/ml entwicklungsbeschleunigend. Es wurden bis jetzt 10 verschiedene Objekte getestet, wie z. B. befruchtete Seeigeleier, Wurmeier, Froscheier, Einzeller und menschliche Krebszellen. Alle diese Zellarten wachsen schneller und bilden insgesamt pro Zeiteinheit also mehr DNS.

2. DNase II wirkt in Konzentrationen von $10^{-13}–10^{-7}$ g/ml wie DNase I bei entsprechend höherer Dosierung. Dieses Ferment gehört damit zu den biologisch aktivsten Stoffen überhaupt. In der schwächsten wirksamen Konzentration kommen ca. 100 Fermentmoleküle auf eine Zelle. Das Verhältnis DNS zu DNase ist höchstens 10^7:1.

3. In Konzentrationen, die die oben angegebenen übersteigen, wirken die DNasen hemmend auf Wachstum und Entwicklung und bei excessiver Dosierung sogar rasch zerstörend.

Es ergibt sich aus dem Gesagten die Tatsache eines selbstregelnden Mechanismus in der biologischen Wirkung von DNS:

a) am fremden Ort ruft sie DNase-Aktivitätserhöhung hervor,

b) gesteigerte DNase-Aktivität führt z. B. unterhalb von Konzentrationen von $0{,}1 \cdot 10^{-6}$ g DNase I/ml höchstens zu DNS-Abbau;

c) oberhalb dieser Konzentration kommt es zu beschleunigter zellulärer Entwicklung.

Man kann also sagen, daß DNS nicht nur Träger der Erbmasse und damit spezieller biologischer Eigenschaften ist, sondern auch den Impuls zur Propagierung dieser Erbmasse in sich trägt und damit Träger einer allgemeinen biologischen Eigenschaft ist.

Zusammenfassung

Es wird eine durch DNS ausgelöste biologische Wirkkette diskutiert.

Durch DNS-Injektion lassen sich beim Warmblüter DNase-Aktivitätserscheinungen hervorrufen.

DNasen bewirken in niedrigen Konzentrationsbereichen $10^{-13}–10^{-5}$ g/ml eine Steigerung der Zellzahl.

In höheren Konzentrationen wirken sie hemmend auf die Lebenstätigkeit. Aufgrund dieser experimentellen Befunde ergibt sich ein selbstregelnder Mechanismus.

Schrifttum

1) *Avery, O. T., C. M. MacLeod* and *M. McCarty*, J. Exp. Med. **79**, 137 (1944).

2) *Zamnehof, S.*, Progr. Biophys. Biophys. Chemistry **6**, 86 (1956).
3) *Lederberg, J.* and *E. L. Tatum*, Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol. **11**, 113 (1946).
4) *Benoit, J., P. Le Roy, R.* and *C. Vendrely*, C. R. Acad. Sci. Paris **244**, 2320 (1957; **245**, 448 (1957).
5) *Kowlessar, O. B.* and *K. L. Altman*, Arch. Biochem. Biophys. **54**, 355 (1955).
6) *Zahn, R. K., A. Docter, B. Heicke, H. Kuhlemann, G. Ochs, E. Torz, R. Torz, W. Ziegler* u. *G. Zahn*, Nature **182**, 1679 (1958).
7) *Kunkee, R. E.* and *A. B. Pardee*, Bioch. Biophys. Acta **19**, 236 (1956).
8) *Kunitz, M.*, J. Gen. Physiol. **33**, 349a. 363 (1956).
9) *Baekeland, E., S. Chèvremont-Comhaire* et *M. Chèvremont*, C. R. séances Acad, Sci. Paris **245**, 2390 (1957).
10) *Brody, S.*, Nature **182**, 1386 (1958).

From the Rockefeller Institute New York City, the Stanley Thompson Laboratory School of Mines, Columbia University, New York City, and the Reichhold Chemicals Inc., New York (USA)

The Structure of Myelin Figures and Microemulsions as Observed with the Electron Microscope

By Walther Stoeckenius, Jack H. Schulman and Leon M. Prince

With 13 figures and 5 diagrams

(Received March 22, 1960)

Part I - Myelin Figures[1])

Myelin figures develop if certain lipids or mixtures of lipids are brought into contact with water. The conditions of their formation have been thoroughly studied by *Dervichian* (6, 11). They appear in the form of cylinders or spheres of light microscopical dimensions, and have been studied by polarized light, *mechanical* and X-ray diffraction techniques (28, 6). The accepted interpretation of the results is that they consist of a concentric arrangement of bimolecular leaflets of lipid intercalated layers of water. In each leaflet the hydrocarbon chains of the lipid molecules face inward, whereas the polar groups face outward forming the hydrophilic surfaces of the bimolecular layers. The interior of the layers in tangential direction can be considered fluid, whereas in the direction normal to the plane of the layers there is a regular arrangement with a precise pattern repetition which gives rise to sharp X-ray reflections.

The longest known material which forms myelin figures is a mixture of lipids, mainly phospholipids, found in extracts of animal and plant tissues. Myelinic forms of these lipids can be rendered insoluble by treatment with OsO_4 or $KMnO_4$. This makes it possible to embed them in methacrylate and cut thin sections suitable for observation in the electron microscope according to techniques which have been developed for animal and plant tissues. A lamellar structure has been seen in such sections (20, 29, 33, 35).

This observation is interesting not only as a confirmation of the information gained by the indirect methods mentioned above, but it should also be useful in the interpretation of electron micrographs of cells and tissues, since bimolecular lipid layers are assumed to be an integral part of cellular membranes. It was mainly with this point in view that the following investigations have been carried out.

Material and Techniques

As lipid material we used a phospholipid extract of brain tissue containing mainly cephalins, lecithins and some phosphoinositols. A small amount of the substance brought into contact with water readily developed myelin figures which were subsequently exposed to osmium tetroxide vapor. The excess water was drained off, the material further dehydrated in a series of graded acetone-water mixtures and finally transferred over dry acetone to a mixture of butyl- and methylmethacrylate monomer. By polymerization of the methacrylate firm blocks were obtained which could be sectioned thin enough for high-resolution electron microscopy. A more detailed account of the techniques used has been given elsewhere (35).

The X-ray diffraction work was done with a *Hilger* microfocus unit and a phinole camera. Nickel-filtered copper Kα radiation was used[2]). The material to be investigated was either pressed between two thin glass coverslips or sucked into a thin walled glass capillary. From the material embedded in methacrylate, sections about 100 μ thick were mounted on the tip of a needle for examination. The diffraction pattern was recorded on photographic film.

[1]) Most of the material presented in this paper, especially as far as myelin forms are concerned, has been published in a previous article (35). The discussion given here includes however, an alternative interpretation of the findings which had been thought too remote to be included in the first version but which, in the light of new observations, has become more probable and as such can no longer be neglected.

[2]) Our thanks are due to Dr. *B. Magdoff* from the *Boyce-Thompson* Institute for Plant Research, Yonkers, N. Y., for constant advice and permission to use her equipment.

Results

X-ray diffraction: The dry lipid mixture gives an intense and sharp diffraction band at 42.5 Å, which probably corresponds to twice the length of the lipid molecules (2). Addition of small amounts of water will increase that spacing. But if a large surplus of water is added (1 ml. to 50 mg. of lipid) the whole material is transformed into myelin figures and a diffraction pattern can no longer be obtained. Addition of a divalent cation to such a preparation is known to restrict the swelling of the myelin figures. We used 1,3 mM $BaCl_2$ and got a sharp diffraction pattern with a long spacing of 53.6 Å. Exposure to OsO_4 vapor reduced this spacing to 45.0 Å, and small further shrinkage to 44.0 Å may or may not occur during dehydration in acetone. The following monomer methacrylate causes an increase in the long spacing to 47.0 Å. Polymerisation finally brings about a reduction of the spacing to a value of 41.5 Å which is close to that of the original dry material i. e. 42.6 Å. During the whole procedure the lamellar structure was preserved (diagram 1). In addition to this long spacing a diffuse ring between 4.5 Å and 4.9 Å was frequently found. If the material was slightly oriented by sucking it into a capillary, an accentuation of this ring was always found at right angles to the accentuation of the long-spacing ring. This diffuse ring probably corresponds to the side spacing between the fatty acid chains within each layer (2).

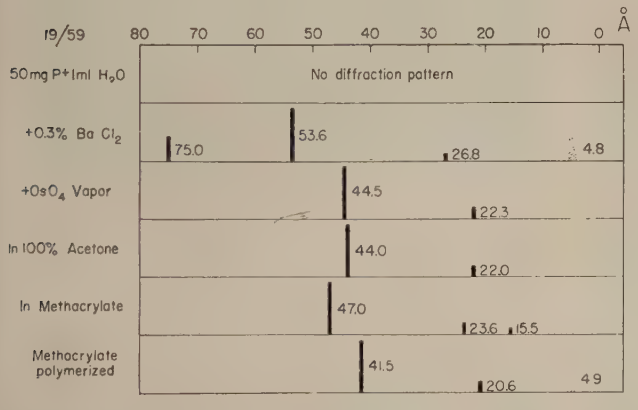


Diagram 1. Changes in the X-ray diffraction pattern of phospholipids during fixation, dehydration and embedding. The spacings for each step are illustrated in the horizontal columns, and the sequence of changes is seen by comparing the columns, commencing with the uppermost

Electron microscopy: Thin sections of the same material used for the X-ray examination were observed in the microscope. They showed broad bands, which could be identified as sections of various incidence through cylinders or spheres. At higher magnifications these bands could be resolved in many places into a pattern of alternating light and dense lines (fig. 1 and 2). The center to center distance between two neighboring dense or light lines was about 40 Å. The width of the dense lines can not be measured accurately because they do not show sharp edges, but they usually appear a bit narrower than the light lines. An average width of about 17 Å should come close to the real value. That leaves about 23 Å for the width of a light line.

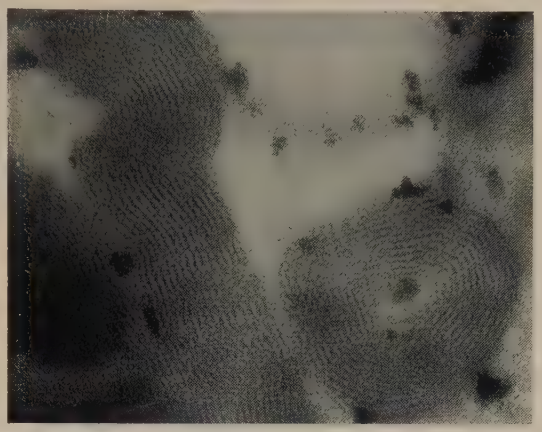


Fig. 1. Electron micrograph of a thin section through myelin figures from $BaCl_2$ solution fixed with OsO_4 and embedded in methacrylate. Magnification 430,000×

Highly hydrated specimens of the lipid are obtained when the material is allowed to swell for about 24 hours in distilled water or when purified samples of cephaline[3]) are used. They do not show the compact, broad bands described above but are made up of a loose concentric array of narrow bands about 40 Å wide separated by unequal distances of several hundred Å. At higher magnifications these bands can be resolved into two outer dense lines separated by a light line of the same width as those found in the broad bands of myelin figures formed in $BaCl_2$ solution i. e. 23 Å (fig. 3). In a few places in which such narrow bands are found to converge, their close packing gives rise to a pattern indistinguishable from the one

[3]) Pure cephalins were obtained from Dr. *H. Debuch*, Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Köln

seen in less hydrated samples. Occasionally the narrow band splits along the center of the light line, giving rise to single dense lines (fig. 4).

The addition of a basic protein to the water in which myelin figures develop (we used globin prepared from beef hemoglobin

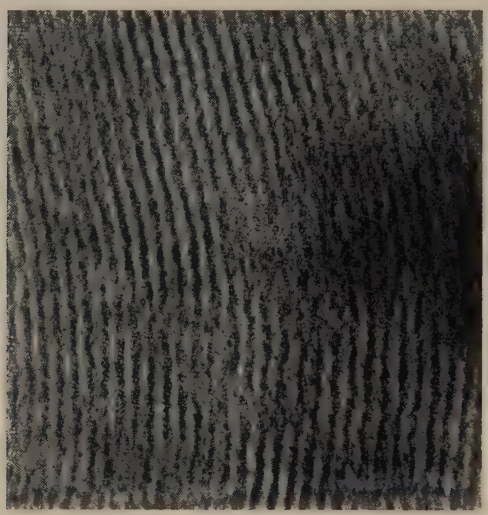


Fig. 2. Same as fig. 1 at higher magnification 1,100,000 ×

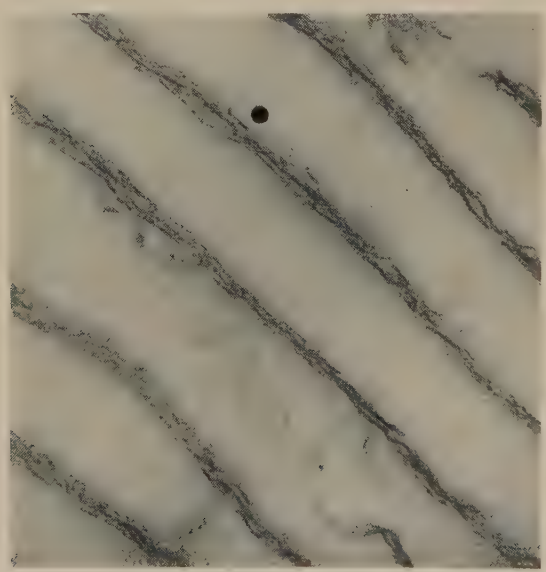


Fig. 3. Electron micrograph of highly hydrated phospholipids. Magnification 470,000 ×

at p_H 4.0) also limits their hydration and leads to the formation of figures whose walls appear in the electron microscope as compact, broad bands. The pattern of light and dense lines in the interior of these bands is exactly the same as in the myelin figures formed in water without the addition of protein. But on both surfaces of each broad band there is a thicker and denser line, the width of which may vary from 25 to 50 Å (fig. 5). Often the width is different on the two surfaces of the same band. One can find any number of narrow dense lines inside the band, from one (fig. 6) to thirty or forty and more,

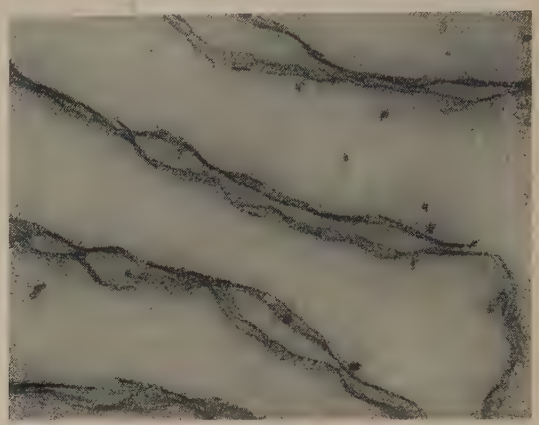


Fig. 4. Another area of the same specimen shown in fig. 3. Magnification 470,000 ×

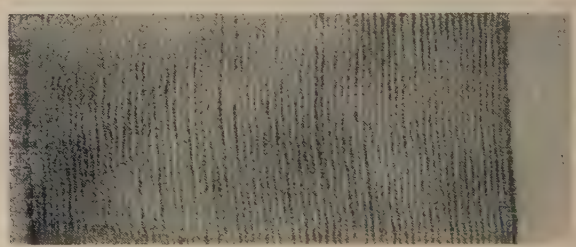


Fig. 5. Myelin figure formed in a globin solution, showing the broader and denser lines on both surfaces. The structure in the interior of the bands is indistinguishable from that of myelin figures formed in water or $BaCl_2$ solution. Magnification 430,000 ×

according to the width of the broad dense band. But always the outermost narrow dense line is separated from the broader and denser line on the surface by a light line, of usual width (about 23 Å). The thinnest structure which we found among protein treated myelin figures consisted of two dense lines separated by a single light line. Here also the width of the two dense lines might be different but they are always broader and denser than the narrow dense lines within the wide compact bands of myelin figures without protein (fig. 7).

Discussion

X-ray diffraction: The long spacing of 42 Å found in the dry lipid material probably corresponds to the length of two lipid mole-

cules packed end-on in the structural unit (2, 16, 17,). In the case of the myelin figures all evidence indicates that the structure is lamellar and the increased spacing of 53 Å is explained by an uptake of water between the hydrophilic surfaces of adjacent lipid layers. The shrinkage during fixation and dehydration should reflect then a removal of this water from the structure. Whether the slight swelling observed in monomer methacrylate is due to a change in the shape of the lipid molecule or to an uptake of methacrylate into the structure cannot be decided yet. Similar changes have been observed in the myelin sheat of nerve fibers (15). After polymerization we find a value very close to that of the dry lipid and this makes any inclusion of extraneous material in between the lipid layers very improbable. Evidently the lamellar structure has been preserved during the whole procedure, which is also shown directly in the electron micrographs.

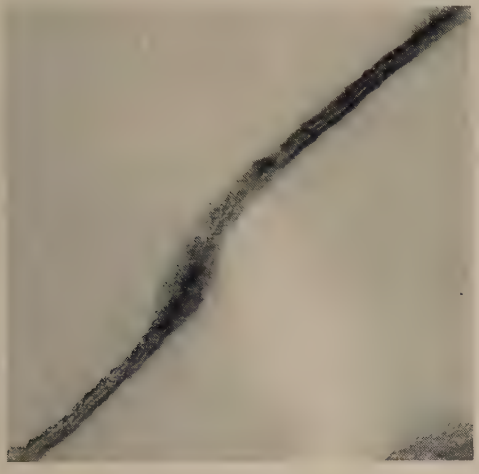


Fig. 6. Same specimen as in fig. 5 showing a smaller band containing only one narrow dense line in its interior. Magnification 430,000 ×

Like other investigators (2, 18), we occasionally observed an additional long spacing between 63 and 75 Å which cannot be accounted for at the moment. But 42 Å seems to be about the lower limit for the thickness of one bimolecular layer of lipid. *Finean* (16, 17) has found that in cephalins, which constitute the bulk of our material, the polar end-groups account for 18 Å of the layer thickness. This leaves about 24 Å for the fatty acid chains of two opposed molecules. If we assume that the average fatty acid chain in our material contains 18 C-atoms (22) a space only 24 Å wide appears very small as compared, for instance, to a double layer of stearic acid which has been found to be 43.8 Å thick (25). But this value is derived from a true three-dimensional crystal, whereas in our phospholipid the structure in the plane of the layer is fluid, as indicated by the diffuse 4.8 Å ring. Comparable conditions are encountered in soap-water systems at higher temperatures. For instance, the thickness of one bimolecular leaflet of sodium stearate including the COO^- groups and counter ions was found to be as low as 26.5 Å at 100° C (23). This figure fits in very well with our value of about 42 Å for the double layer thickness in phospholipid, assuming that the hydrophilic end groups occupy 18 Å, the value found by *Finean*.

Fig. 7. Same specimen as in fig. 5 and 6 showing the smallest structure observed in this preparation. For comparison the electron microscope picture of the cell membrane of a muscle fiber is given in the inset. Magnification 530,000 ×

A more detailed discussion on the structure of lipid-water systems as derived from X-ray diffraction data has to await further work. The arrangement does not seem to be

lamellar in every case and the average dimensions of the lipid molecules probably change somewhat according to the amount of water and ions present and also with temperature, as shown by the results of investigations on soap-water systems by *Luzzati* and coworkers (23, 21). But is seems justified to assume that in our fixed and embedded myelin figures we are dealing with closely packed bimolecular leaflets of lipid.

Electron microscopy: Comparing the thickness of 42 Å for one bimolecular leaflet of the lipid, as derived from X-ray diffraction with 40 Å for the center to center–distance of the dense lines in the electron micrographs of thin sections, there can be little doubt that one bimolecular leaflet of the lipid corresponds either to one dense line and two halves of a light line or to one light line and two halves of a dense line. Since in our material contrast in the micrographs is almost certainly due to the osmium taken up by the lipid (for discussion see 27, 35), this change in density means an unequal distribution of osmium in the direction normal to the plane of the layers.

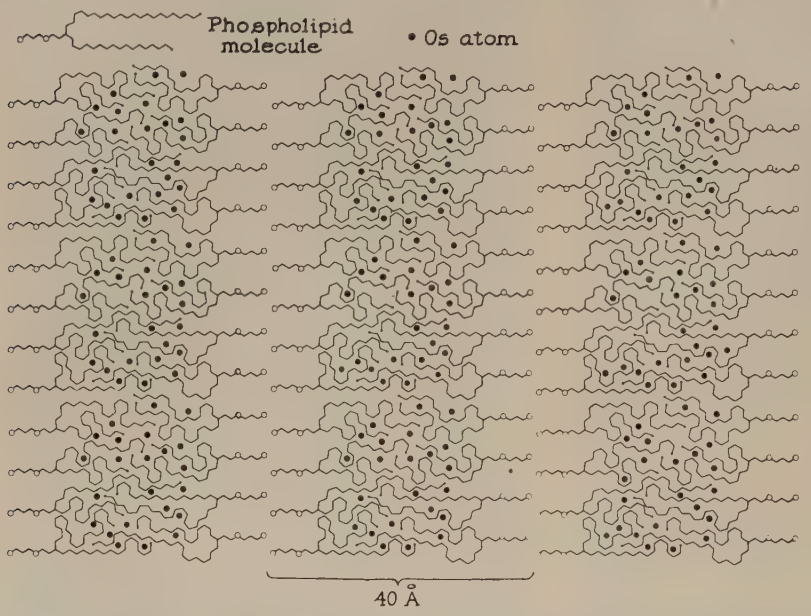


Diagram 2. Schema showing the arrangement of phospholipid molecules in the myelin figures and the distribution of osmium, assuming that this is only present at the site of the double bonds

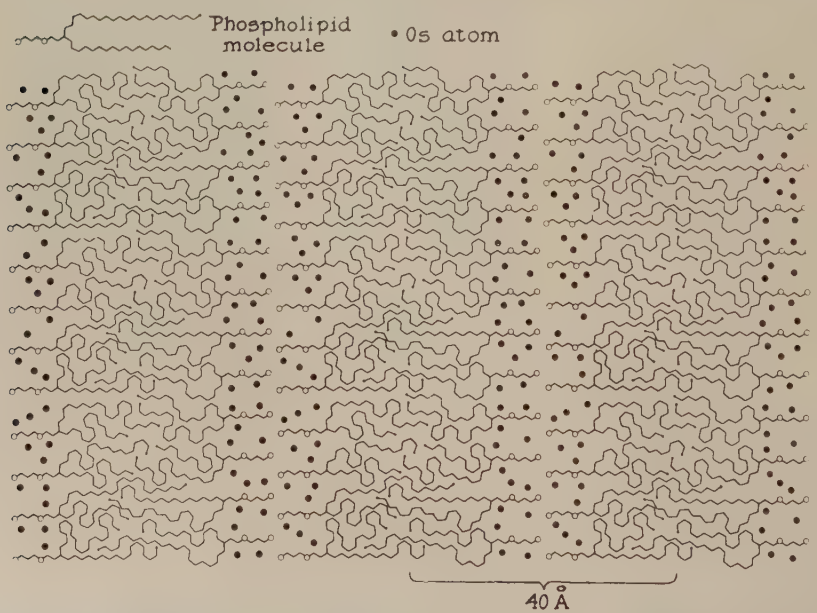


Diagram 3. Scheme showing the distribution of osmium in a fixed myelin figure under the assumption that it reacts only on the hydrophilic groups of the molecule. The electron microscope image of this model would be the same as that given by the model in diagram 2

Osmium tetroxide is known to react with double bonds in unsaturated fatty acids and at least one of the compounds – a diester forming cross linkages between olefines–could explain its "fixing" action very well (33, 34, 35, 36). Assuming that this is the only reaction taking place, the dark lines in the micrographs would correspond to the location of the fatty acid chains in the bimolecular leaflet, as shown schematically in diagram 2. On the other hand *Finean* (16, 17) has shown that synthetic serin cephalin with saturated fatty acid chains reacts with osmium tetroxide and is rendered insoluble in the process. As a re-

sult the lamellar structure of the material is preserved and can be shown in the electron microscope. Since saturated fatty acids do not react with osmium tetroxide, it follows that in the case of serin cephalin the reaction takes place only at the hydrophilic groups of the molecules and since serin cephalin is present in our material, we also have to consider the possibility that osmium might be located at the hydrophilic surface of the bimolecular layers. This would lead to the scheme shown in diagram 3.

Probably both the double bonds and at least some of the hydrophilic groups do react with the osmium tetroxide, but the contrast distribution in the pictures shows that there must be a much higher concentration in one zone as compared to the other. We are mainly concerned with the question of where this high concentration of osmium is located and shall therefore disregard for the moment the fact that there probably is some osmium also present in the remaining part of the leaflet, that is the part showing up as the light line.

The electron micrographs do not allow one to decide between these two possibilities, because their images would be the same in the microscope. One point in favor of scheme 3 is the frequent occurrence of "double lines" in highly hydrated specimens (fig. 3). If they formed in water they are most probably bimolecular leaflets with a width of about 40 Å and with the both surfaces marked by osmium located at the hydrophilic groups. This would correspond to the osmium distribution shown in scheme 3. If, on the other hand, the osmium distribution of scheme 2 be correct, each "double lines" would represent two bimolecular leaflets in close apposition, i. e. a much less probable occurrence in a highly hydrated specimen. A single bimolecular layer according to scheme 2 should show up as a single dense line. This can actually be found, in rare instances, but is more easily explained as a splitting of one bimolecular layer formed in water into two single layers after transfer of the specimen into methacrylate.

It may be argued that the width of one dense line in the double line structure could decide the question. If the "double line" is one bimolecular leaflet formed in water with the hydrophilic groups marked by osmium the dense lines should only be half as wide as the narrow dense lines in the compact bands where the leaflets are closely packed. But we are working close to the limit of resolution of the microscope and small differences in focus or a very slight tilt of the leaflets with respect to the plane of the section would alter appreciably the apparent width of the lines. If on the other hand the "double line", should be formed by two closely packed bimolecular leaflets and the osmium marks the interior of the layers as shown in scheme 2, then the total width of the structure should be 55–60 Å. But whereas in the dark broad bands the mean center to center distance of the narrow dense lines can be fairly accurately measured by counting the number of lines over a given distance, this is not possible in the "double line" structure. Therefore, no valid conclusions can be drawn at present from the measured width of the dense lines or the whole "double line" structure in the micrographs.

In the myelin figures formed in globin solution the thicker dense line on the outside of the broad bands obviously is bound or adsorbed protein. Cephalin which makes up more than 50% of the mixed lipids used in these experiments, is known to form salt-like compounds with globin (7, 8, 9). The

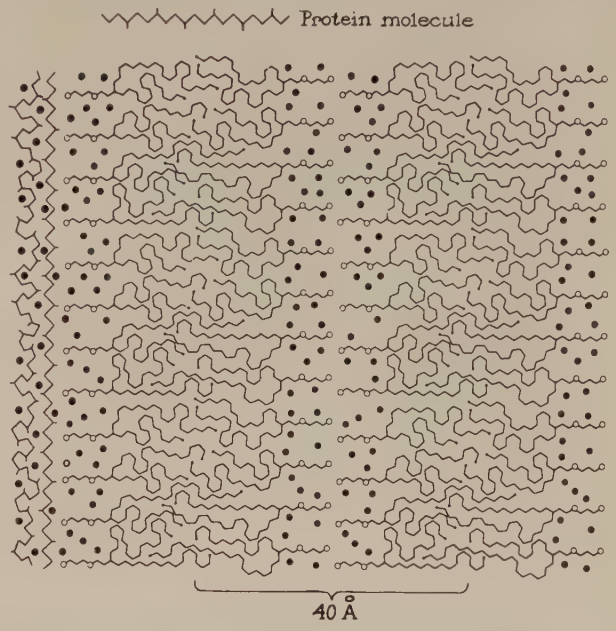


Diagram 4. Same as diagram 3 but showing two adsorbed layers of protein on the surface of the structure

varying thickness of the line is probably due to the adsorption of additional protein onto the first layer which is chemically bound (19, 24).

Apparently there is no penetration of protein into the interior of the band since the line pattern here is exactly the same as in pure lipid preparations. Scheme 3 offers the easiest explanation for the fact that each of the two most peripheral light lines is equal in width with any central light line. At the periphery the osmium marks the hydrophilic portions of the lipid molecules which form the surface of the myelin figure, i. e. the boundary of the broad dark bands in our micrographs. One would expect protein coating this surface to show up only as a broadening of this line (diagram 4). If, on the other hand, scheme 2 in which the osmium marks the fatty acid chains be correct, one would expect a narrower light line between a dark line given by the protein and the outermost narrow dark line formed

by the lipid. Unfortunately this most peripheral light line might be too narrow to be resolved in the micrographs, especially if penetration of the outermost lipid layer by the hydrophobic side chains of the protein occurs as it does in the reaction of surface films of lipid with protein (12, 24). (For a more detailed discussion of this possibility see 35). Therefore the evidence from the lipid-protein preparations, favors scheme 3 but cannot be considered conclusive.

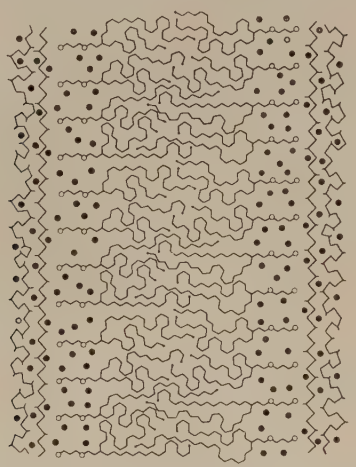


Diagram 5. Hypothetical scheme of the molecular arrangement of lipids and protein and the osmium distribution in the structure shown in fig. 7

Of special interest is the thinnest structure found in these preparations, which consists of only two thicker dark lines separated by one light line. Its appearance is the same as that of cell membranes in high-power electron micrographs of tissue sections (for ref. see 35, 37) an example of which is shown in the inset of fig 7. Assuming the osmium distribution of scheme 3, the molecular structure of the cell membrane would be that of one bimolecular leaflet of lipid covered on both sides by a layer of protein (diagram 5). This is essentially the structure postulated by *Danielli* 20 years ago, to explain the results of permeability studies (10). The present work can therefore be considered as independent morphological evidence compatible with this hypothesis.

Assuming the osmium distribution of scheme 2 the thinnest structure found in our preparations would correspond to two bimolecular leaflets of lipid with a layer of protein on both outer surfaces (for a more detailed description see 35). Although this possibility cannot be excluded at present, we shall briefly consider some preliminary results which at first appeared to favor scheme 2 (35), but now seem to lead to a different interpretation.

The bromination of our lipid which blocks the double bonds in the fatty acid chains shows that the double bonds are essential for fixation. For in contrast to unbrominated lipid, this material remained soluble in methacrylate after osmium tetroxide treatment and consequently could not be embedded for sectioning. But this finding does not necessarily mean that all the osmium taken up by the lipid is essential for fixation or that the osmium showing up as dark lines

Fig. 8. Potassium linolenate fixed with OsO_4 embedded and sectioned. The pattern is essentially the same as that of the phospholipids. Magnification 530,000×

in the micrographs is identical with the osmium which causes fixation. In fact, by measuring the amount of osmium uptake by the lipid, we found that it is much higher than can be accounted for by the number of double bonds in the fatty acids of the material and that brominated lipid will eventually take up as much as three quarters of the amount of osmium found in unbrominated material. In the light of these new findings the results of fixation experiments with brominated lipid lose their value as an argument in favor of scheme 2.

Since *Finean* has fixed saturated serin cephalin with osmium tetroxide (16, 17), experiments with lipids which have a hydrophilic group that does not react with osmium tetroxide became of interest. We chose potassium linolenate containing small amounts of water. Soaps are known to form bimolecular leaflets in the same way as phospholipids do (23). Treated with osmium tetroxide, embedded and sectioned, the

potassium linolenate shows a lamellar appearance in the electron microscope very similar to that of the phospholipids (fig. 8). This again, at first sight, seems to be a result in favor of scheme 2, for no reaction of the osmium tetroxide with the hydrophilic groups of the linolenate is to be expected and all the bound osmium should be at the sites of the double bonds. Therefore, from the similarity of the micrographs of linolenate and phospholipid layers one would be inclined to assume that the same holds true for the latter. But the potassium linolenate differs in important aspects from the phospholipids we used. It is a chemically uniform substance and the repeat pattern of 42 Å found by X-ray diffraction shows that the fatty acid chains in this case are not extensively bent, as is the case in the phospholipid layers. Moreover, since all three double bonds are close to the CH_3 group, we are dealing in linolenate layers with a very high concentration of double bonds in the central part of the bimolecular leaflet. Therefore enough osmium might be bound in this central zone to give rise to a dark line in the micrographs. This does not necessarily hold true for the phospholipids, where the absolute number of double bonds is lower – iodine number is approximately 110 as compared to 240 in the linolenate – and their distribution more even over the width of the fatty acid part of the layer. Even in the case of the linolenate the evidence for the interpretation given here is still insufficient, for one has also to consider the possibility that the osmium that gives contrast in the microscope is not necessarily that bound to the lipid. It could as well form a deposit of reduced osmium compounds between the hydrophilic surfaces of the layers.

As a tentative conclusion it could be said that as far as the phospholipids are concerned most of the findings agree better with the osmium distribution of scheme 3 rather than with that of scheme 2. For the linolenate the opposite seems to hold true. Although at present a definitive interpretation of the electron microscopical picture cannot be given, it is clear that the fixation of unsaturated lipids and lipid water systems used in this study opens up new possibilities for the direct visualization of colloidal systems. This possibility will be further discussed in Part II of this paper.

Part II - Micro Emulsions

Mechanism of Formation

The combination of the electron microscope and x-ray investigation of the myelinic structures of soaps above the *Krafft* point and phospholipids has given indication that the structures are liquid crystals in which the hydrocarbon chains are in the fluid state and the polar groups are arranged in a crystal order. This has been inferred from the diffuse nature of the side spacing and higher order spacings of the main layer structure unit from the x-ray pictures.

If further disorder is placed in these molecular liquid crystal arrays, the systems will become completely liquid and surface tension forces will take over at the interfaces between the monolayer and the liquid phases surrounding them. This results in the monolayer

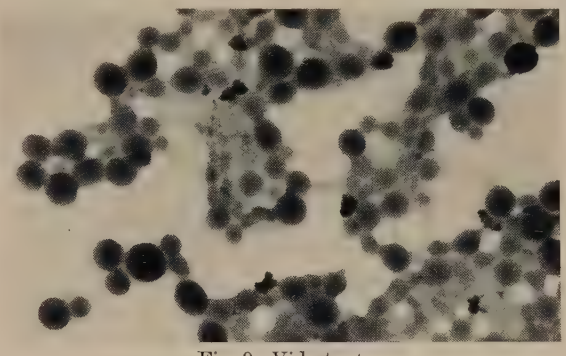


Fig. 9. Vide text

breaking up into spherical droplets. One phase or another is occluded inside the molecular array according to the tensions at each side of the monolayer non polar or polar surface (3).

It can be considered that if the surface tensions are positive the ultimate equilibrium condition will be for the systems to separate out into their separate phases, if, for example, the components are monolayer, aqueous and non aqueous immiscable phases.

This is the usual situation with emulsions made with surface active agents in which the components of the three above indicated phases do not inter-associate in the monolayer phase. If, for example, the interfacial tension becomes negative due to the surface pressure (π) of the interphase or monolayer phase being greater than the interfacial tension ($\gamma_{0/\omega}$) between the aqueous and non aqueous phases $\pi > \gamma_{0/\omega}$, then the equilibrium is the reverse, and the interfacial area will tend towards its greatest value. This necessitates that one phase breaks up into greatest dispersion of droplets according to the maximum interfacial area which can be produced by the available interphase molecules.

The negative interfacial tension produced by the mixing of the components will, at equilibrium, become zero, and dispersion and

not separation will be the equilibrium condition. Possible ways of producing negative interfacial tensions and hence stable micro-emulsions have been indicated in a previous publication of the authors (30).

The essential feature of these systems is that the molecules of the oil phase must interpenetrate or associate with the molecules forming the interphase. Since the

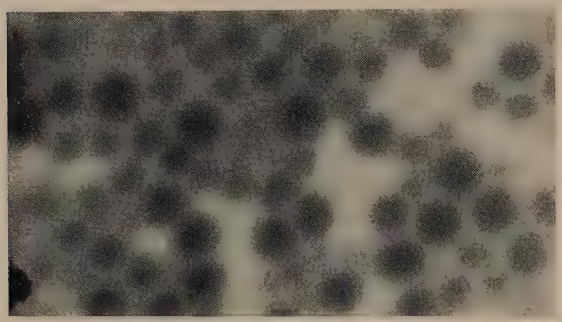


Fig. 10. Vide text

molecules forming the interphase are amphiphilic they are already associating with the water molecules from the aqueous phase. Negative interfacial tensions at the air/water interface would mean that the surface pressure of the adsorbed monolayer would have to be greater than 72 dynes/cm. Values approaching this figure have been obtained by monolayer penetration experiments. At oil/water interfaces with monolayer penetration, values of approximately zero interfacial tension have been measured. The interfacial tensions have not been measured in these cases with a horizontal boom of the *Langmuir* surface balance type, where surface pressures instead of surface tensions can be measured. Surface pressures of duplex films with monolayer penetration by a surface active component from the aqueous phase, could possibly measure directly negative surface tensions. This would be an extension of the experimental technique used by *Zisman* (30) for measuring the surface pressures of alkyl alcohol paraffin duplex films using the *Langmuir* surface balance. Experiments are in hand to try this out.

It has been shown experimentally (4) by plotting the interfacial tension against the concentration of the surface active agent in either the oil water phases that micro-emulsions form at concentrations definitely greater than those necessary to produce zero interfacial tension. This again indicates the feasibility of the negative interfacial tension concept.

Preparation of Micro Emulsions

In order to obtain high surface pressure liquid interphases necessary for the preparation of the stable micro-emulsions, which at the same time are compatible for viewing in the electron microscope, the following criteria can be followed.

It is essential in order to obtain a micro-emulsion for the molecules of the oil phase to penetrate the interfacial monolayer of additives, and produce sufficient disorder to obtain a liquid interfacial film. This can be obtained in a variety of ways.

If the additive is for example, K-oleate, which is normally in a liquid crystal structure, is charged by a large positive counter ion to replace the potassium, such as 2-amino 2-methyl 1 propanol (A.M.P.) disorder is brought into the structure, such that benzene molecules can now penetrate the interfacial monolayer. This permits the interfacial films to liquify and micro-emulsions to form. If benzene is replaced by kerosene in this system, order is brought back to the monolayer together with the fact that the interfacial tension for kerosene against water is

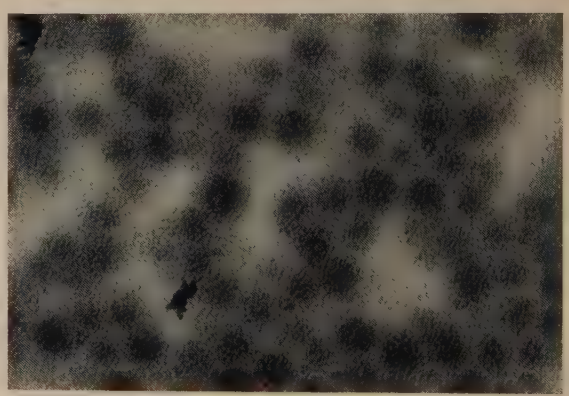


Fig. 11. Vide text

15 dynes/cm greater than benzene/water, which would make a negative interfacial tension more difficult to produce. For these systems the p_H must be greater than 10.5, since at lower p_H's the associated form of fatty acid is prevalent and specifically at p_H 8.8 the ratio is 1 : 1 for soap to fatty acid.

The free fatty acid can on its own be used as an amphiphile additive thus at p_H 8.8 kerosene can now penetrate the mixed acid soap (A.M.P. oleate) monolayer and produce micro-emulsions, but benzene cannot.

It has been shown that an amphiphile such as alkyl alcohols added to A.M.P. oleate (p_H 10.5) must have a hydrocarbon chain equal to or greater than the chain of the

hydrocarbon of the oil phase molecules, in order to produce liquid interfacial monolayers. Thus water, kerosene, cetyl alcohol and A.M.P. oleate will produce micro-emulsions. But replacement of kerosene with a C_{18} alkyl chain hydrocarbon will not. If the cetyl alcohol is replaced with myricyl alcohol, then micro-emulsions again immediately reform.

Disorder in the interfacial layer can therefore be brought about by penetration of the monolayer by an asymmetric alcohol or short chain hydrocarbon and by use of a surface active agent with a large ionic polar

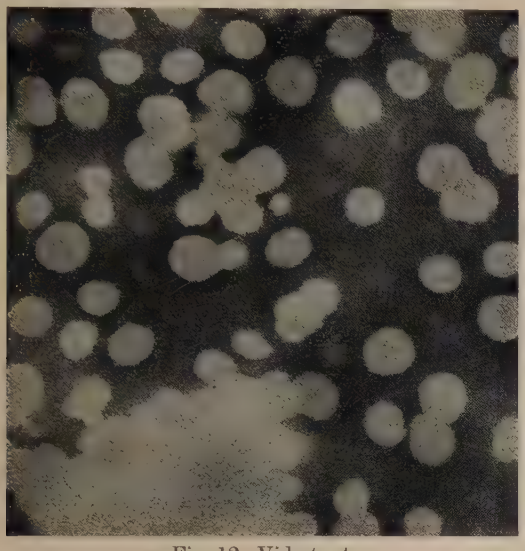


Fig. 12. Vide text

group or by the presence of large sized counter ions. This together with the appropriate stereochemistry of the oil phase molecules can produce high surface pressures with mixed interfacial films with a liquid structure and hence micro-emulsions. The phase continuity can be controlled readily by surface charge. If the concentration of the counter ions for the ionic surface active agent is high and the diffuse electrical double layer at the interface is suppressed water in oil droplets are produced. If the concentration of the counter ions is reduced sufficiently to produce a surface charge at the oil/water interface, the emulsion immediately inverts to an oil/water type. Each disperse system can be diluted with the appropriate continuous phase. This is important when an investigation of the size and shape of the dispersed droplets is undertaken, by low angle x-ray or light scattering and ultra centrifuge sedimentation techniques. References to previous work on these subjects have been given by *Schulman*, *Stoeckenius* and *Prince* (30). Previous work has also been given describing systems using non ionic emulsifying agents (31).

Electron Microscope Investigation

Since the diameter of the droplets in the micro-emulsions is usually well below that of the 1/20 of the wave length of visible light, the systems are transparent and if the droplets are spherical they are isotropic and Newtonian in flow with one diffuse x-ray band. If they are cylindrical, they are optically anisotropic and non Newtonian of

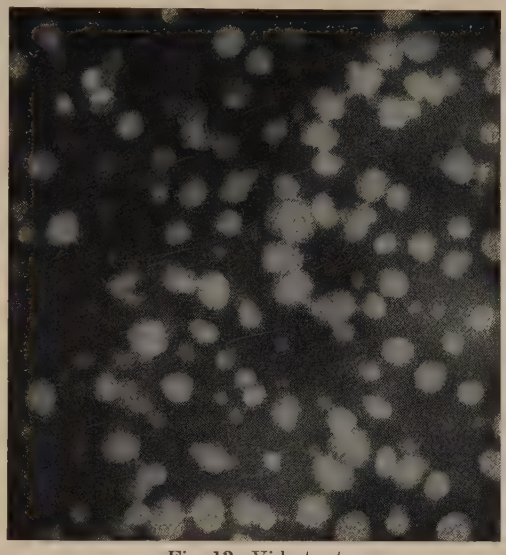


Fig. 13. Vide text

flow and show two diffuse x-ray bands giving dimensions related by a $\sqrt{3}$ factor (31).

The different physical methods of investigating the size and shape of the disperse droplets for the same system give very reasonable confirmation of the diameter of the droplets. Micro-emulsions were therefore prepared to give droplet sizes over the range of 75 Å to 1500 Å and the chemicals so chosen that they would readily react with gaseous osmium tetroxide. Oil phase molecules and surface active agents were used which contained a number of double bonds in non-conjugated form, such as salts of linoleic, linolenic acids and glyceride oils such as tung, linseed or soya-bean. Micro-emulsions with these systems of the oil-in-water type were exposed to osmium tetroxide vapor for several hours. The emulsion droplets blacken immediately if they are *o/w* type. These fixed and stained droplets can be washed and further diluted. Sedimentation in an ultra centrifuge gives a good indication of the uniformity of the dispersion.

Fig. 9 gives the picture at 10,000× magnification of a standard alkyl resin emulsion made with A.M.P. linolenate and non-ionic emulsifying agents. This preparation has been fixed and stained with osmic acid as described above and the stained droplets placed directly on the grid which has been given a nitrocellulose film coating. It can be seen that the droplets are not particulary uniform and melt into one another on irradiation by the electron beam. The diameter of droplets is approximately 1200 Å. Figs. 10 and 11 give pictures of micro-emulsions of much smaller dimensions, 450 Å and 350 Å diameter droplets respectively, and these dimensions agree directly with those determined by the physical methods already indicated. The electron optical magnification is 40,000× and is further enlarged to 140,000× on the plate. It can be seen that the droplets become much more uniform as the micro-emulsions are made with more agents to give greater interfacial area, and small droplet size.

Droplets of smaller diameters than 300 Å do not give enough contrast in the microscope to show them clearly. We therefore tried a technique which had proven to be very useful in the demonstration of small virus particles (5). The material is dried down on the grid from a suspension in 1% phosphotungstate. This forms a very dense film in which the much less dense virus particles, or in our case the fixed emulsion droplets, are embedded. In places where the thickness of the phosphotungstate film is of the same order of magnitude as the droplet diameter these can therefore be clearly seen standing out brightly against a dark background.

Figure 2 shows droplets of ca. 200 Å diameter at 280,000× magnification and fig. 13 droplets of 75 Å and 150 Å. In the ultra centrifuge the two sizes appear as sedimentation zones. The 75 Å diameter droplets approximate to the dimensions of a swollen micelle and agree with the low angle x-ray pictures (32) taken of these systems. They are also of the same dimensions as taken in the first section of myelinic figures both by the electron microscope and x-ray equipment.

References

1) *Baker, J. R.*, J. Histochem. Cytochem. **6**, 303 (1958).
2) *Bear, S. R., K. J. Palmer* and *F. O. Schmitt*, J. Cell. Comp. Physiol. **17**, 355 (1941).
3) *Bowcott, J. E.* and *J. H. Schulman*, Z. Electrochem. **59**, H. 4, 283 (1955).
4) *Bowcott, J. E.*, Ph.D. Dissertation (Cambridge 1957).
5) *Brenner, S.* and *R. W. Horne*, Biochim. Biophys. Acta **34**, 103 (1959).
6) *Browaeys, J.* and *D. Dervichian*, C. R. Soc. Biol. **140**, 136 (1946).
7) *Chargaff, E.*, J. Biol. Chem. **125**, 661 (1938).
8) *Chargaff, E.* and *M. Ziff*, J. Biol. Chem. **131**, 25 (1939).
9) *Chargaff, E., M. Ziff* and *B. M. Hogg*, J. Biol. Chem. **131**, 35 (1939).
10) *Davson, H.* and *J. F. Danielli*, The Permeability of Natural Membranes, 2nd Ed. (Cambridge 1952).
11) *Dervichian, D. G.*, Trans. Faraday Soc. **42**, 180 (1946).
12) *Doty, P.* and *J. H. Schulman*, Disc. Faraday Soc. **1949**, No. 6, S. 21.
13) *Eley, D. D.* and *D. G. Hedge*, Colloid Sci. **11**, 445 (1956).
14) *Eley, D. D.* and *D. G. Hedge*, Disc. Faraday Soc. **1956**, No. 21, S. 221.
15) *Fernández-Morán, H.* and *J. B. Finean*, J. Biophys. Biochem. Cytol. **3**, 725 (1957).
16) *Finean, J. B.*, Biochim. Biophys. Acta **10**, 371 (1953).
17) *Finean, J. B.*, J. Biophys. Biochem. Cytol. **6**, 123 (1959).
18) *Finean, J. B.* and *P. F. Millington*, Trans. Faraday Soc. **51**, 1008 (1955).
19) *Fraser, M. J.* and *J. H. Schulman*, J. Colloid Sci. **11**, 451 (1956).
20) *Geren, B. B.* and *F. O. Schmitt*, J. Appl. Physics **24**, 1421 (1953).
21) *Husson, F.*, Thesis, L'Université de Strasbourg (1959)
22) *Klenk, E.* and *H. Debuch*, Ann. Rev. Biochem. **28**, 39 (1959).
23) *Luzzati, V., H. Mustacchi* and *A. Skoulios*, Disc. Faraday Soc. **1958**, No. 25, 43.
24) *Matalon, R.* and *J. H. Schulman*, Disc. Faraday Soc. **1949**, No. 6, 27.
25) *Malkin, T.*, Progr. Chem. Fats Lipids **1**, 1 (1952).
26) *Menke, W.*, Protoplasma **51**, 127 (1959).
27) *Merriam, R. W.*, J. Biophys. Biochem. Cytol. **4**, 579 (1958).
28) *Nageotte, J.*, Actual. Sci. industr., No. 431 (Paris 1936).
29) *Revel, J. P., S. Ito* and *D. W. Fawcett*, J. Biophys. Biochem. Cytol. **4**, 495 (1958).
30) *Schulman, J. H., W. Stoeckenius* and *L. Prince*, J. Physic. Chem. **63**, 1677 (1959).
31) *Schulman, J. H., R. Matalon* and *M. Cohen*, Disc. Faraday Soc. **1951**, 11, 117.
32) *Schulman, J. H.* and *D. P. Riley*, J. Colloid Sci. **3**, 383 (1948).
33) *Stoeckenius, W.*, IVth Internat. Congr. on Electron Microsc. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1958).
34) *Stoeckenius, W.*, Exper. Cell. Res. **13**, 410 (1957).
35) *Stoeckenius, W.*, J. Biophys. Biochem. Cytol. **5**, 491 (1959).
36) *Wolman, M.*, Exper. Cell Res. **12**, 231 (1957).
37) *Robertson, J. D.*, Biochem. Soc. Symposia **1959**, No. 16, p. 3.

Diskussion

H. L. Booij (Leiden): Haben Sie auch andere Fixiermittel benutzt? Insbesondere möchte ich Sie nach dem Benehmen der Uranylsalze fragen.

A. Kleinschmidt (Frankfurt/M.): Welche Vorstellungen haben Sie, Herr *Stoeckenius*, über die Entfaltung und Adsorption des Globins an die hydrophile Außenseite der lamellar gebauten Phospholipide? Läßt sich über die vollständige oder partielle Entfaltung eine Abhängigkeit vom Salzgehalt und dem p_H-Wert annehmen oder nachweisen?

Antwort der Vortragenden lag bei Druckbeginn nicht vor. *(Die Herausgeber)*

Buchbesprechungen

Physikalische und Kolloidchemie (russisch). Von *A. G. Kulman*. 2. Auflage unter der Redaktion von *P. A. Rebinder*-Moskau. 413 Seiten mit 120 Abbildungen und 57 Tabellen (Moskau 1957, Mezhdunarodnaja Kniga). Preis: geb. Srbl. 10.30.

Das vorliegende Buch, dessen Bedeutung für den nichtrussischen Benutzer wohl hauptsächlich darin liegen könnte, daß es als Hilfsmittel für das Verständnis einschlägiger russischer Publikationen oder Bücher verwendbar wäre, enthält im 1. Teil auf 250 Seiten eine Einführung in die physikalische Chemie mit den Kapiteln: Gaszustand (11 Seiten), Flüssiger Zustand (19 Seiten), Fester Zustand (15 Seiten), Allgemeine Eigenschaften von Lösungen (12 Seiten), Theorie der verdünnten Nichtelektrolytlösungen (15 Seiten), Grundlagen der Thermodynamik (12 Seiten), Thermochemie (10 Seiten), Chemische Kinetik (17 Seiten), Chemisches Gleichgewicht (21 Seiten), Elektrische Leitfähigkeit und Elektrolyse (17 Seiten), Elektrolytgleichgewichte (19 Seiten), Elektromotorische Kraft galvanischer Ketten (44 Seiten), Adsorption (38 Seiten).

Der 2. Teil enthält auf insgesamt 154 Seiten einen Grundriß der Kolloidchemie mit den Kapiteln: Begriffsbestimmung „Kolloid" (10 Seiten), Optische und kinetische Eigenschaften von Kolloidsystemen (20 Seiten), Sole von hydrophoben Kolloiden (41 Seiten), Sole von hydrophilen Kolloiden (53 Seiten), Gele (30 Seiten).

Das Buch soll offenbar insgesamt als Einführung in die Kolloidchemie dienen, denn im allgemeinen physikalisch-chemischen Teil sind alle diejenigen Kapitel kurz gefaßt, die nicht oder nur in geringem Maße der direkten Vorbereitung des Verständnisses der Kolloidchemie dienen, während für die Kolloidchemie wichtige Abschnitte ausführlicher gehalten sind. – Als ein empfindlicher Mangel muß es angesehen werden, daß das Buch kein Register enthält; bei seiner Verwendung im eingangs erwähnten Sinne kann die gewünschte Information daher leider nur an Hand der Kapiteleinteilung aufgesucht werden.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Analytical Chemistry of Polymers, Part I: Analysis of Monomers and Polymeric Materials. Plastics-Resins-Rubbers-Fibers (Analytische Chemie von Polymeren, Teil I: Analyse von Monomeren und polymeren Materialien: Plastische Massen, Harze, Kautschuke, Fasern). Herausgegeben von *G. M. Kline*-Washington/D.C. (High Polymers, Vol. XII) XVIII, 666 Seiten mit 63 Abbildungen und 49 Tabellen (New York 1959, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 16.50.

Der im deutschen Sprachbereich wohlbekannte Name des Herausgebers *G. M. Kline* (National Bureau of Standards) bürgt für die Qualität dieses Bandes. Auch die Beteiligung der analytischen bzw. Forschungs-Laboratorien so bekannter Firmen wie Du Pont, American Cyanamid Co., Hercules Powder Co., The Quaker Oats Co., Shell Chemical Corp., Shell Development Co., Union Carbide Chemical Co., Hercules Powder Co., Rohm u. Haas Co. (Philadelphia), The Dow Chemical Co., Dow Corning Corp. und anderer gibt die Gewähr, daß ein wirklichkeitsgetreuer Querschnitt durch die in den USA geübten Untersuchungsmethoden gelegt wird.

Besondere Kapitel befassen sich mit Proteinen, Siliconen, Ionenaustauschern, Weichmachern und trocknenden Ölen.

Die Darstellung ist meist sehr klar, übersichtlich, für den praktischen Gebrauch geeignet und durch zahlreiche Literaturhinweise ergänzt.

Einzelne kleine Mängel können den Wert des Buches nicht wesentlich beeinträchtigen. So vermißt man bei der Untersuchung von Celluloseacetat neben den üblichen einfachen Methoden der Acetylbestimmung die neue von *J. A. Mitchell, C. D. Bockmann* jr. und *A. V. Lee* (Analyt. Chem. **29**, 499, 1957) beschriebene Methode, die sich der Infrarotspektroskopie bedient und bei Acetylgehalten nahe der Triacetatstufe den Vorzug besonderer Genauigkeit hat.

Für die nächste Auflage möchte man sich wünschen, daß noch eine Reihe von Arbeiten berücksichtigt werden, die auf unserem Kontinent besser bekannt zu sein scheinen, wie z. B. die Methoden der qualitativen Faseranalyse nach *M. L. Bumiller* (Reyon, Zellwolle, Chemiefasern **6**, 612, 1956), *P. A. Koch* und *M. Stratmann* (Melliand Textilber. **39**, 1141, 1958) und im „Handbuch der chemischen Untersuchung der Textilfaserstoffe" von *H. M. Ulrich*, um nur einige zu nennen. Die hochinteressanten Methoden der Endgruppenbestimmung mit Hilfe von Isotopen von *H. M. Koepp* und *H. Werner* bzw. von *J. C. Bevington*, die erst 1959 veröffentlicht worden sind, können sich dagegen naturgemäß in dem besprochenen Buch noch nicht finden. Übrigens findet man auch in europäischen Übersichtsarbeiten häufig entsprechende Lücken bezüglich der nordamerikanischen Literatur, so daß schon aus diesem Grunde das vorliegende Buch sicher vielenorts die erwünschte Ergänzung bringt. Zum Unterschied gegenüber der europäischen Literatur steht auf dem Gebiet der Faseranalyse die quantitative Analyse im Vordergrund (entsprechend dem Kennzeichnungszwang in den USA), jedoch könnten auch in diesem Fall beispielsweise die Arbeiten von *K. Vogler* (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. **21**, 209, 1955), *Weigel* u. *Schön* (Reyon, Zellwolle, Chemiefasern **7**, 180, 255, 1957), *M. Kehren* und *R. Jansen* (Spinner Weber **74**, 344, 383, 465, 1956) sowie *E. Frieser* (Text.-Prax. **11**, 755, 1956; Reyon, Zellwolle, Chemiefasern **7**, 623, 1957; Z. ges. Text.-Ind. **59**, 200, 1957) noch berücksichtigt werden.

Trotz der vorstehenden ergänzenden Hinweise kann die „Analytische Chemie von Polymeren" nachdrücklich empfohlen werden und wird in den

europäischen Bibliotheken nicht fehlen dürfen. Der bereits angekündigte 2. Teil des Werkes wird sich mit der Bestimmung der Molekülstruktur, dem Nachweis chemischer Gruppen und der Identifizierung der Polymeren befassen, also Gebieten, die da und dort auch schon im 1. Teil angeschnitten sind. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Linear and Stereoregular Addition Polymers: Polymerization with Controlled Propagation. (Additionspolymere von linearer und sterisch regelmäßiger Struktur: Polymerisationen mit gesteuerter Geschwindigkeit.) Von *G. N. Gaylord*-New York und *H. F. Mark*-Brooklyn (Polymer Reviews, Vol. 2) X, 573 Seiten mit 37 Abbildungen und 71 Tabellen. (New York 1959, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 17.50.

H. F. Mark, eine hervorragende Autorität auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie, ist nach *G. Natta* einer der ersten Wissenschaftler gewesen, der die große Bedeutung der stereospezifischen Polymerisation erkannt hat. Nur eine Persönlichkeit wie er, der 35 Jahre seines Lebens der Polymerphysik gewidmet hat, konnte es wagen, zusammen mit *N. G. Gaylord*, der sich bereits des öfteren als Autor von großen Fähigkeiten hervorgetan hat, eine solche wie die nun vorliegende Abhandlung über stereospezifische Polymerisation zu schreiben.

Es ist wahrscheinlich das erste Mal in der Geschichte der makromolekularen Chemie, daß eine wissenschaftliche Entdeckung so rasch und in so ungeheurem Ausmaße von Forschungsarbeiten in Hochschul- und in Industrielaboratorien gefolgt wurde. Die Ergebnisse von all diesen Arbeiten, die von Tausenden von Wissenschaftlern in Europa, Asien und Amerika ausgeführt worden sind, waren bis jetzt noch nirgendwo gesammelt und systematisch geordnet erschienen. Der größte Teil von ihnen ist meist nur als Patent publiziert, so daß der Leser vielleicht verstehen wird, welche mühsame Arbeit die Autoren aufgewendet haben müssen, um aus den verklausulierten Formulierungen, wie sie Patentschriften nun einmal eigen sind, den wissenschaftlichen Gehalt zu präzisieren, zumal der Mangel an Vergleichsdaten, die in wissenschaftlichen Laboratorien erhalten wurden, eine kritische Auswertung der Patentliteratur erheblich erschwerte, die naturgemäß produktions- oder anwendungstechnisch ausgerichtet ist. Trotz dieser Schwierigkeiten ist es *Gaylord* und *Mark* gelungen, stichhaltige physikalisch-chemische Daten logisch und plausibel darzustellen. Wenn auch der Text einige Behauptungen und Interpretationen zur Diskussion offen läßt, so verdient doch die Bemühung der Autoren, eine so umfangreiche Literatur zu ordnen und zu diskutieren, hohe Beachtung.

Das vorliegende Werk umfaßt die Literatur bis Anfang 1959. Während der Drucklegung wurde ein Nachtrag vorbereitet, welcher, nachdem es sich herausgestellt hat, daß er einen größeren Umfang als der eigentliche Textteil einnehmen würde, zum Teil in diesen mit hineingenommen wurde, so daß die Literatur bis einschließlich Februar 1959 erfaßt ist. Immerhin macht der Anhang noch etwa 10% der Gesamtseitenzahl aus. Ein überaus reichhaltiger Referenzteil, der übrigens – was man als nachteilig ansehen kann – nur die westliche Literatur berücksichtigt, ist am Schluß eines jeden Kapitels übersichtlich eingefügt. Ein 35seitiges Autoren-, Sach- und Patentregister ermöglicht dem Leser ein rasches Auffinden der jeweils interessierenden Textstelle.

Das mit Abbildungen und Tabellen reichlich versehene Buch behandelt nach einer kurzen Einleitung und Rekapitulation aus der konventionellen Polymerisationskinetik zunächst die Effekte der Adsorption an Oberflächen, sowie die Voraussetzungen für eine stereospezifische Polymerisation. Drei Kapitel sind der Polymerisation, der Struktur und den physikalischen Eigenschaften der Polyolefine gewidmet. Den größten Umfang nimmt die Behandlung der Polymerisationsvorgänge in flüssiger und in fester Phase ein. Am Schluß des Textteiles werden in einem gesonderten Kapitel organometrisch katalysierte Polymerisationssysteme behandelt.

Man darf wohl mit ziemlicher Bestimmtheit sagen, daß dieses Buch heute die einzige zusammenfassende und auch authentische Informationsquelle darstellt für jedermann, der eine knappe, aber zuverlässige Auskunft über diesen neuen Zweig der makromolekularen Chemie erhalten möchte, welcher noch voll in der Entwicklung begriffen ist.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Dielektrische Meßmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen. Von *F. Oehme*-Weilheim/Obb. 134 Seiten mit 78 Abbildungen und 16 Tabellen (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 15,80.

Dielektrizitätskonstante und dielektrische Verluste als Hilfsmittel bei Strukturuntersuchungen und zu Analysen sind in der Tat gegenüber anderen im allgemeinen ihrem Aufwand nach wesentlich anspruchsvolleren, weil in der Automatisation weitaus mehr entwickelten Methoden (UV- und UR-Spektren, Kernresonanz usw.) etwas in Vergessenheit geraten. Und das zu Unrecht.

Es ist ein unbestreitbares Verdienst der vorliegenden Monographie, die Möglichkeiten, die in der Messung von DK und DV gegeben sind, in übersichtlicher und kurzer Weise zu bringen.

Die erste Hälfte der Schrift enthält eine Darlegung der Meßmethoden im Prinzip und einer Reihe handelsüblicher Meßgeräte. Bei dem knappen Raum ist es erfreulich zu sehen, daß der Verfasser viele Methoden, auch die älteren wie *Barretter*, zumindest erwähnt. Wesentlich erscheint mir, daß andererseits gezeigt wird, wie heute die dielektrische Meßtechnik zu großer Präzision bei einfacher Bedienung entwickelt worden ist, so daß auch ohne hochfrequenz-technische Kenntnisse dielektrische Messungen so sicher ausgeführt werden können wie beispielsweise Messungen mit Mikroskop und Refraktometer. Derart automatisiert allerdings wie die Aufnahme eines UR-Spektrums mit einem modernen Gerät ist bisher die Messung einer Dispersionskurve der dielektrischen Eigenschaften noch nicht. – Das wäre im Prinzip bei hohen Genauigkeiten, wie sie bei Ausnutzung der Methode erforderlich sind, auch nur mit größerem Aufwand erreichbar.

Der zweite Teil der Monographie zeigt die Anwendungsmöglichkeiten auf, die sich aus DK-Messungen ergeben. Man muß dabei getrennt solche Anwendungen betrachten, bei denen der Meßwert selbst als Kontroll-, Steuer- oder Analysengröße dient und aufgrund von Eichungen festgelegt wird. Damit lassen sich viele technische Anwendungen, aber auch Prozesse im Labor, chemische Reaktionen, Lösung, Quellung usw. verfolgen. Diese Anwendungen sind unabhängig von jeder Theorie.

Die Ermittlung von molekularen Strukturgrößen dagegen, die für den Wissenschaftler oft noch wichtiger sind, verlangen eine gute und saubere Unterscheidung der verschiedenen Auswertungsverfahren. Es ist nicht einfach so, daß die neueren Formeln von *Onsager* und *Kirkwood* ohne genauere Diskussion *nur* „richtige" Werte geben können. Die Diskussion von Assoziation, Lösungsmittel-Effekt, innerem Feld bedarf vielmehr Sorgfalt und genauerer theoretischer Kenntnisse. Und hinsichtlich des Auswertungsverfahrens bei verdünnten Lösungen ist die vereinfachte Methode *nicht erst* bei *Guggenheim* zu finden, sondern sie existiert schon bei *Hedestrand* (Z. physik. Chemie B **2**, 428, 1929). Es ist erstaunlich, daß diese *Hedestrand*sche Methode, auch anwendbar (in der Arbeit des Rezensenten 1933 über den Lösungsmittel-Effekt) auf Messungen, die sehr hohe Genauigkeit haben mußten, in den vielen Arbeiten über Dipolmomente so geringe Beachtung gefunden hat gegenüber den umständlichen Methoden der Rechnung mit den ursprünglichen Formeln. Erst *Guggenheim*s Wiederholung oder auch unabhängige Neuberechnung der Formel scheint etwas mehr Beachtung dieser praktischen Auswertungsart zu veranlassen.

Die Darstellung der dielektrischen Verluste ist notwendigerweise im Rahmen der Monographie nur kurz gehalten. Die Auswertung der Entwicklungen steht hier aber ebenfalls bevor. Ein Versehen hinsichtlich dielektrischer Relaxation auf Seite 15 muß jedoch richtiggestellt werden; denn es könnte zu schwerwiegenden Fehlschlüssen führen: die verzögerte Einstellung der Dipole im Feld beruht auf Reibung, auf aperiodischer Dämpfung und hat nichts *mit Massenträgheit* zu tun. Dieser Fehler ist offenbar aus dem zitierten Buch von *K. L. Wolf* „Theoretische Chemie" übernommen worden.

Insgesamt ist das Buch der dielektrischen Meßmethoden eine empfehlenswerte Schrift, vor allem zur Orientierung, zumal es auch mit einer ausführlichen Literaturzusammenstellung (300 Zitate) versehen ist. *F. H. Müller* (Marburg)

Verdampfung und Wachstum von Tropfen in Gasatmosphäre. Von *N. A. Fuks*. 91 Seiten mit 18 Abb. (Moskau 1958, Verlag der Akademie der Wissenschaften der UdSSR). Preis: Rubel 2.45.

Das vorliegende Heft ist als erste Nummer der Serie „Physikalisch-mathematische Wissenschaften" in der Reihe „Ergebnisse der Wissenschaften" erschienen. Es werden die Ergebnisse der theoretischen und experimentellen Arbeiten über Tropfenverdampfung und -Wachstum dargelegt und hierfür die bis etwa 1954 erschienene Literatur herangezogen. Besondere Aufmerksamkeit wird der Frage der Darstellung von experimentell erhaltenen Werten durch geeignete theoretische Ansätze geschenkt. *K.-C. Buschbeck* (Frankfurt a. M.)

Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen. Von *B. Honigmann*-Berlin (jetzt Ludwigshafen) (Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 4) (Darmstadt 1958, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag). Preis: kart. DM 26,—.

Es war sehr verdienstvoll, den derzeitigen Stand der in zahlreichen verstreuten Abhandlungen entwickelten Theorie von *I. N. Stranski* über das Kristallwachstum in einer geschlossenen Darstellung zusammenzufassen. Ref. bedauert, daß dies in allzu knapper und nicht überall ganz glücklicher Form geschehen ist. Dies gilt insbesondere für Ansätze der Theorie zur Behandlung der Kristallwachstumsvorgänge unter dem Einfluß von Fremdstoffen im Wachstumsraum. Wenn dabei deutlich wird, welche große Lücke noch klafft zwischen Theorie und Praxis, so kann das nur fruchtbar sein für die zukünftige Arbeit. Wenn aber die Darstellung des genannten Kapitels durch einen allzu dogmatischen Ausblick die Brücke von der Theorie zur Praxis nicht öffnet, sondern etwas einseitig verbaut, so kann das nicht gutgeheißen werden.

Der Verfasser schickt diesem Hauptteil des Buches eine flüssige und gut geschriebene Einführung voraus, in der allerdings einige störende begriffliche Unschärfen enthalten sind wie die unklare begriffliche Scheidung von Kristallform, Tracht und Habitus, sowie einen recht geschickten und umfänglicheren Überblick über die Methoden der Kristallzüchtung, der Bestimmung der Gleichgewichtsformen und des Studiums des Wachstums einzelner Kristallflächen. Hier sind seine eigenen experimentellen Untersuchungen hervorzuheben. Die nicht immer sehr kritische und glückliche Auswahl aus dem seit 1½ Jahrhunderten von Kristallographen und Mineralogen niedergelegten reichen Erfahrungsschatz von Wachstumsformen in Kap. III wird freilich manchem Widerspruch begegnen und künftiger Beurteilung vielfach nicht standhalten.

Es bestand ein fühlbarer Mangel an einer modernen monographischen Bearbeitung des Gegenstandes. Die vorliegende Darstellung ist insofern lückenhaft, als sie allzu einseitig auf die *Stranski*sche Theorie abgestellt und gegründet ist. In dieser Hinsicht erfüllt sie gewiß für viele nicht, was der Titel verspricht. Sie wird sich trotz dieser Beanstandungen durch ihre flüssige Darstellung der Tatbestände, der ein sehr reichhaltiges, im Text inhaltlich leider keineswegs ausgeschöpftes Literaturverzeichnis angeschlossen ist, Freunde erwerben. *H. Seifert* (Münster)

Crystal Structures, Supplement IV (Kristallstrukturen, Ergänzungslieferung IV). Von *R. W. G. Wyckoff*-New-York. 393 lose Blätter mit zahlreichen Abbildungen (New York 1959, Interscience Publishers, Inc.). Preis: $ 22.—.

Die vorliegende vierte Ergänzungslieferung des früher in dieser Zeitschrift besprochenen Werkes [vgl. **145**, 167 (1956); **149**, 49 (1956); **154**, 73 (1957) und **159**, 149 (1958)] enthält Blätter zur Ergänzung früherer Lieferungen und zum Ersatz überholter Blätter der folgenden Kapitel:

Kap. IX : Verbindungen $R_x(MX_m)_y$
Kap. X : Hydrate und Ammoniate
Kap. XIII: Aliphatische Verbindungen
Kap. XIV : Benzol-Derivate
Kap. XV : Alizyklische und heterozyklische Verbindungen.

Die Erscheinungsweise im Loseblatt-System erlaubt Ergänzung und Ersatz auf schnellstem Wege. Auch bei dieser Ergänzung ist die Literatur bis 1955 berücksichtigt. *E. Saur* (Gießen)

The Chemistry of Organometallic Compounds (Die Chemie der organometallischen Verbindungen). Von *E. G. Rochow, D. T. Hurd* und *R. N. Lewis*. 344 Seiten mit 11 Abbildungen und 41 Tabellen (New York 1957, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 8.50.

Das Interesse an dem Grenzgebiet der anorganischen und organischen Chemie war von jeher aus

theoretischen und praktischen Gründen groß, und es lagen dementsprechend ausführliche einschlägige Werke vor. Die metallorganische Chemie hat aber gerade in den letzten 20 Jahren derart an grundlegenden Erkenntnissen und Erfahrungen zugenommen, daß es den Verfassern wünschenswert erschien, eine gedrängte und doch umfassende Darstellung in lesbarer Form zu schreiben.

Man kann feststellen, daß dies durchaus gelungen ist und daß eine zeitgemäße Monographie der Metallorganoverbindungen entstanden ist, die dem Stand der Dinge bis zum Jahr 1956 Rechnung trägt. Ohne sich in Einzelheiten zu verlieren, werden die grundlegenden modernen theoretischen Erkenntnisse und experimentellen Fortschritte gebracht und in anschaulicher Weise erläutert. Behandelt wird u. a. die derzeitige Theorie der Kohlenstoff-Metallbindung, wobei die prinzipielle Polarität und ihre Bedeutung für die charakteristische Reaktionsfähigkeit der Metallorganoverbindungen unterstrichen werden. Ebenso werden die Besonderheiten bei den Übergangselementen in das richtige Licht gesetzt, indem auch auf die Erfahrungen der Ferrocenchemie und die analogen Sandwichstrukturen der Aromatenkomplexe eingegangen wird. Nach einem kurzen Überblick über die präparativen Methoden werden die verschiedenen Klassen der Metallorganoverbindungen im Rahmen der Gruppen des Periodensystems einander gegenübergestellt, d. h. vorwiegend der charakteristische Einfluß der Metalle auf die Eigenschaften ihrer „echten" Organoderivate hervorgehoben. In dieser Systematik werden auch die wichtigen neueren Arbeiten von *Emeléus*, *E. O. Fischer*, *Gilman*, *Kharash*, *Kealy* und *Pauson*, *Nesmejanov*, *Wittig*, *Wilkinson*, *Zeiss* und *Ziegler* gebührend berücksichtigt. Betonter erwähnt werden auch die Organoderivate des Siliciums und des Germaniums, während die Verwendung in der organischen Synthese, speziell der *Grignard*-Verbindungen, knapper behandelt wird. *F. Hein* (Jena)

Die Chemie der Metallchelatverbindungen. Von *A. E. Martell* und *M. Calvin*. Übersetzt von *H. Specker*. VIII, 576 Seiten mit 140 Abbildungen und 81 Tabellen (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 47,—.

Die Metallchelatverbindungen gewannen in den letzten 2 Jahrzehnten in immer steigenderem Maße an Bedeutung, und es ist daher besonders zu begrüßen, daß die erste zusammenfassende Darstellung dieses Fachgebietes nun auch in deutscher Übersetzung vorliegt.

Während den Metallchelaten zunächst nur theoretisches Interesse zukam, fanden sie in neuerer Zeit auf den verschiedensten Gebieten auch praktische Anwendungen. So bewährten sie sich nicht nur in der analytischen Chemie, sondern auch als Farblacke und Pigmentfarbstoffe in der Farbenchemie, als Katalysatoren für die verschiedensten chemischen Reaktionen, und als Bestandteile von Enzymsystemen schließlich kommt ihnen das Interesse des Biochemikers zu.

Nach einer kurzen Einführung, in der eine Definition der Chelatverbindungen gegeben wird und deren Bildung und Bedeutung ganz allgemein dargestellt werden, folgen Kapitel über Methoden zum Nachweis der Chelatstruktur und zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten. Im Anschluß an eine ausführliche Besprechung der Einflüsse der Struktur des Chelatbildners sowie des Metallions auf die Natur der Chelatverbindungen sowie der heutigen Anschauungen über die koordinative Bindung werden Strukturfragen von verschiedenen Chelaten eingehend behandelt. An diese Kapitel, in denen stets sowohl die theoretischen als auch die experimentellen Grundlagen der Chemie der Chelatverbindungen berücksichtigt werden, schließen sich Ausführungen über ihre katalytischen Wirkungen und ihre Verwendung zur Trennung von Metallionen an. In einem abschließenden Kapitel geben die Autoren einen interessanten Überblick über die bisher bekannten Anwendungsmöglichkeiten von Chelatbildnern. Eine übersichtliche und umfangreiche Zusammenstellung von Chelatstabilitätskonstanten sowie zahlreiche Literaturzitate vervollständigen die hervorragende Monographie über die Theorie und Praxis der Metallchelatverbindungen.

Obgleich einige neuere Ergebnisse, wie z. B. die besonders interessanten Aromatenkomplexe oder auch die Anwendung neuartiger, physikalischer Untersuchungsmethoden in der Komplexchemie nicht berücksichtigt werden konnten, da die dieser Übersetzung zugrunde liegende amerikanische Ausgabe bereits 1952 erschien, stellt die vorliegende Monographie für alle, die sich für dieses Spezialgebiet interessieren, eine anregende Lektüre dar und sollte als wertvolle Ergänzung des bereits vorhandenen Schrifttums auf dem Gebiet der Komplexchemie in keiner Bibliothek fehlen.

K. Hafner (Marburg/L.)

Oberflächenaktive Anlagerungsprodukte des Äthylenoxyds, ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendung. Von *N. Schönfeldt*-Mölndal/Schweden. XVI, 452 Seiten mit 67 Abbildungen und 77 Tabellen (Stuttgart 1959, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.). Preis: geb. DM 68,—.

Die Bedeutung der Äthylenoxydaddukte unter den technisch verwendeten grenzflächenaktiven Stoffen ist seit ihrer Einführung in die Praxis in ständigem Zunehmen begriffen. Hieraus sowie aus dem Umstand, daß diese Produkte in mancherlei Hinsicht eine Sonderstellung unter den grenzflächenaktiven Mitteln einnehmen, ergab sich das Bedürfnis nach einer zusammenfassenden Darstellung alles dessen, was über diese Produkte bekannt ist. Die vorliegende Monographie füllt diese Lücke aus.

Das I. Kapitel behandelt die Eigenschaften und die Herstellung des Äthylenoxyds, das II. Kapitel den Reaktionsmechanismus der Äthylenoxydanlagerung an Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff und die Verteilung der dabei entstehenden Polymerhomologen. Weiterhin werden großtechnische Anlagen kurz beschrieben. Im III. Kapitel werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Addukte eingehend besprochen. Dabei stehen sinngemäß die Eigenschaften wäßriger Lösungen, die mit dem grenzflächenaktiven Charakter dieser Produkte zusammenhängen, im Vordergrund. Ferner werden die anwendungstechnischen Eigenschaften, wie z. B. Wasch-, Netz- und Schaumvermögen, sowie die biologischen Wirkungen beschrieben. Die Möglichkeit, alle diese Eigenschaften durch die Menge des angelagerten Äthylenoxyds nach Wunsch zu beeinflussen, wird besonders deutlich herausgestellt. Das IV. Kapitel hat den größten Umfang. Es ist der praktischen Anwendung der Äthylenoxydaddukte gewidmet. Neben dem Gebrauch als Wasch- und Reinigungsmittel wird noch eine große Zahl weiterer Anwendungsgebiete in Industrie, Landwirtschaft,

Medizin und Kosmetik berücksichtigt. Im V. Kapitel folgt eine kurze Beschreibung der sulfatierten Äthylenoxydaddukte, im VI. eine zusammenfassende Darstellung der Methoden zur qualitativen und quantitativen Analyse. Den Abschluß bilden Verzeichnisse der Handelsprodukte und der Patente.

Das Buch ist im wesentlichen eine Sammlung der in der Literatur veröffentlichten Tatsachen, zu denen der Verfasser selber einiges beigetragen hat. Der vorwiegend empirische Charakter des gebotenen Stoffes kann allein schon deshalb als begründet angesehen werden, weil ein Versuch zu einer zusammenhängenden theoretischen Deutung der Eigenschaften der Äthylenoxydaddukte noch verfrüht sein dürfte. Die Literatur ist so sorgfältig gesammelt und referiert, daß das Buch nicht nur für den Anwendungstechniker, an den es sich in erster Linie wendet, sondern auch für den wissenschaftlich arbeitenden Chemiker, der an grenzflächenaktiven Stoffen interessiert ist, von Nutzen sein wird. *H. Lange* (Düsseldorf)

Kunststoff-, Lack- und Gummi-Analyse. Von *D. Hummel*-Stuttgart. In 2 Bänden. Textband: 409 Seiten mit 19 Abb. und 26 Tab.; Tafelband: 548 Spektrenbilder auf 183 Tafeln (München 1958, Carl Hanser Verlag). Preis: kompl. geb. DM 148,—.

Die modernen Analysenapparaturen haben einerseits die Möglichkeiten der Analytiker außerordentlich erweitert, andererseits aber den Analytiker der Gefahr ausgesetzt, bei der Unzahl der von Registriergeräten gelieferten Meßwerte von der Auswertung vollkommen in Anspruch genommen zu werden, ohne zu eigenen Entwicklungsarbeiten zu kommen. Daher haben seit einiger Zeit Bestrebungen eingesetzt, eine bestimmte Fachgruppe oder die Allgemeinheit interessierende Meßergebnisse in verschiedenen Formen der Dokumentation zu erfassen. Lochkarten jeder Art, Meßwertkarteien oder Tabellenwerke sollen das Aufsuchen notwendiger Unterlagen und Vergleichswerte erleichtern. Für die Fachgebiete Kunststoffe, Gummi und Lacke hat der Verfasser des vorliegenden Werkes mit anerkennenswertem Fleiß und mit großem, auf eigenen Erfahrungen beruhendem Verständnis chemische und infrarotspektroskopische Analysenverfahren zusammengestellt und durch eine unter einheitlichen Gesichtspunkten im eigenen Laboratorium gewonnene Sammlung von 550 Infrarotspektren ergänzt. Durch die grundsätzlichen Ausführungen über die Gewinnung und Auswertung der mitgeteilten Meßwerte und die ergänzende Behandlung chemischer Analysenmethoden ist für viele Kunststoff-Chemiker ein Hilfsmittel zur Lösung eigener Probleme und eine Anregung zu weiteren Arbeiten geschaffen worden, das mit Recht von vielen Praktikern begrüßt wurde. Das Gebiet der Kunststoffanalyse ist sehr weit gespannt. Daher kann es nicht ausbleiben, daß mancher, mit speziellen Problemen befaßte Benutzer des Werkes eine ihn nicht ganz befriedigende oder mit seinen Anschauungen nicht völlig übereinstimmende Auskunft erhält. Da zu hoffen ist, daß eine Neuauflage des Werkes in absehbarer Zukunft notwendig wird, möchte der Referent einige Anregungen geben, die einem derartigen Spezialistentum entstammen.

In der Einleitung (S. 13) dürfte dem Anfänger unverständlich sein, warum der „elektromagnetische Charakter" der Strahlung im Infrarot das Dipolmoment, im Sichtbaren (Raman) aber die Polarisierbarkeit ändert. – Gerade *Goubeau* (S. 14) hat immer wieder darauf hingewiesen, daß man *grundsätzlich* zwischen „charakteristischen" und „Schlüssel"-Frequenzen unterscheiden müsse, wenn auch der *Sprachgebrauch* die Grenzen verwische. – Symmetrische Valenzschwingungen von Ringen (S. 15) können je nach Substitution starke, analytisch wertvolle Frequenzänderungen zeigen. – Auf die Abhängigkeit der Intensitätsmessungen (S. 15), besonders der maximalen Extinktion, von den apparativen Bedingungen sollte hingewiesen werden. Überhaupt wäre eine stärkere Behandlung quantitativer Messungen wünschenswert. – Die (S. 85) diskutierten spektralen Unterscheidungen zwischen Balsam- und Wurzel-Harzen sind meist weniger auf eine Dehydrierung, sondern mehr auf eine Kondensation zurückzuführen. – Die Bezeichnung „Bitumen" (S. 133) ist nach DIN 55946 festgelegt. Das gleiche gilt für Asphalt. Ozokerit fällt nicht unter diese Gruppe. – Das wiedergegebene Spektrum des Polyvinylchlorids (S. 180) enthält genau so wie das kritisierte Spektrum von *Houwink* Banden von Verunreinigungen. Es handelt sich dabei um Banden des als Lösungsmittel verwendeten Tetrahydrofurans (z. B. 9,4 μ). Für spektroskopische Untersuchungen von Polyhalogenkohlenwasserstoffen ist Tetrahydrofuran ein ungünstiges Lösungsmittel, weil es, ähnlich den Ketonen, nur unter großen Vorsichtsmaßnahmen quantitativ, unzersetzt aus den Folien entfernt werden kann. Auch einige andere Spektren scheinen nicht ganz von Lösungsmittelresten frei zu sein. – Die behandelten Spektren der Ester organischer Säuren (S. 285) wären ein schönes Beispiel für die Ableitung von spektralen Zusammenhängen in homologen Reihen. Intensitätsverhältnisse von Schlüsselfrequenzen liefern Aussagen über die Kettenlänge und den Verzweigungsgrad der verwendeten Alkohole. Die angegebenen Schlüsselfrequenzen sind dagegen teilweise nicht substanzspezifisch. – Für die Analyse des Trikresylphosphats auf Gehalt an Isomeren hat sich die gaschromatographische Untersuchung der bei der Verseifung anfallenden Substanzen als günstig erwiesen.

Diese Zusammenstellung einiger Bemerkungen zu dem Werk soll seinen Wert in keiner Weise mindern. Im wesentlichen handelt es sich um Punktprobleme. Generell möchte der Referent aber vorschlagen, daß in einer Neuauflage die referendierende Behandlung von Bandenlagen zugunsten der Angabe von Intensitäten bzw. Intensitätsverhältnissen eingeschränkt wird. Gerade bei Kunststoffen sind Unterschiede im Bau derselben Kunststoffgruppe durch die Intensitätsverhältnisse von Schlüsselfrequenzen gekennzeichnet. Das ausgezeichnete Spektrenmaterial gestattet eine derartige Auswertung in vielen Fällen ohne weiteres, so daß noch eine Lücke in den Analysenmöglichkeiten der behandelten Stoffe ausgefüllt wäre.

H. Luther (Clausthal)

Die Isolierstoffe der Elektrotechnik. Von *W. Oburger*-Wien. VII, 356 Seiten mit 3 Ausschlagtafeln (Wien 1957, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 110,—.

Der Verfasser hat mit diesem Buch eine Darstellung der elektro-technischen Isolierstoffe geschaffen, die für den Praktiker eine sehr vollständige Information über den neuesten Stand erlaubt: Das Buch betrifft sämtliche als Isolator in der Elektrotechnik vorkommenden Materialien: Gase, Flüssigkeiten und Festkörper. Die letzteren sind weiter aufgeteilt in Isolatoren aus Natur-

stoffen, organisch und anorganisch, aus Kunststoffen, in Isolierlacke und Vergußmassen, in Compoundmassen. Es dürfte kaum ein Material, insbesondere auch keines der neuesten Entwicklung geben, das nicht behandelt wird. Um einige Beispiele zu nennen, man findet die elektronegativen Gase Freon u. a., die bekanntlich überschlagsfester sind als Luft, man findet neben dem ausführlich besprochenen Isolieröl die unbrennbaren Isolierflüssigkeiten wie etwa die Clophene, ferner die Silikonfluids. Bei der 3. Gruppe der Isolierstoffe aus Naturstoffen wird neben den klassischen auch heute noch wichtigen Naturharzen (z. B. Schellack) in der Untergruppe der Naturfasern u. a. auch die acetylierte Baumwolle, die Cotopa, eine Sonderentwicklung mit erhaltener nativer Struktur erwähnt. Unter den Gesteinen findet man die Bestrebung zur Herstellung von künstlichem Glimmer und Asbest angeführt. Sinteroxyde, Oxydkeramik, ferner die Gläser mit allen ihren Spezialentwicklungen der modernen Einschmelzungen z. B., die Sondermassen der Keramik für Hochfrequenz usw., keramische Fasern und keramisches Papier, all dies wird behandelt. Auch bei den Kunststoffen fehlt keiner der modernen neuen Typen: Teflon, Silikone, Polycarbonat usw., Isolierlacke in verschiedenster Art, Behandlung und Trocknung, Vergußmassen und Klebstoffe sind ausführlich besprochen. Und ein besonders interessantes Kapitel ist das der Compoundmassen, der Papiere, getränkten Gewebe, der Schichtpreßstoffe, der künstlichen Glimmerfolien usw.

Der 1. Teil des Buches ist dem Prinzipiellen und dem Überblick gewidmet: der Definition der betrachteten Stoffklassen, dem Verhalten im elektrischen Feld im allgemeinen (*Debye*- und *Wagner*-Theorie), den elektrischen Eigenschaften wie Durchschlag, Widerstand und Kriechstromverhalten im besonderen, schließlich auch den thermischen und mechanischen Eigenschaften, soweit sie für die Anwendung eine Rolle spielen. Besondere Kapitel bringen Feuchtigkeitsbeständigkeit, Witterungseinfluß, Tropenfestigkeit, Sicherheit gegen Pilzbefall und Termitenfraß. Schließlich werden die Vorschriften, Normung und Prüfmethoden behandelt.

All dies geschieht in einer klaren und gedrängten Weise. Die Ausführungen sind mit zahlreichen Figuren und mit gut ausgewählten Tabellen unterstützt. Selbst wenn man an manche molekularstruktur-physikalische Betrachtungen eine Kritik anlegen könnte – z. B. entspricht Abb. 180, S. 301 nicht ganz der leider viel komplexeren Wirklichkeit. Und ebenso ist auf (S. 25) die Unterscheidung *Wagner*- und *Debye*-Gebiet in dieser einfachen Weise nicht mehr üblich und möglich –, so ist dies belanglos gegen die umfangreiche Gesamtinformation, die das Buch auch auf den technisch wichtigen Gebieten wie Durchschlag und Hochspannungsisolation, Glutfestigkeit usw. bietet.

Enttäuscht wird allerdings ein Leser, der glaubt, in diesem Buch zugleich noch ein Kompendium über dielektrische Verluste und dielektrische Relaxation zu finden. Diese Darstellungen sind offenbar in den Details bewußt herausgelassen, doch ist das für die Praxis und Technik Wichtige in Tabellen und Hinweisen zusammengefaßt. Dielektrischer Verlust stellt in der Praxis ja auch nur eine spezielle technische Eigenschaft – und in den meisten Anwendungen sogar nur eine untergeordnete – dar.

Das Buch wird nicht nur dem Elektrotechniker guten Dienst erweisen, es wird allgemein für den Physiker, der sich ja häufig bei der Lösung von Sonderproblemen mit elektrischer Materialkunde befassen muß, ein unentbehrlicher Ratgeber werden.

Für vorzügliche Ausstattung sorgte der Verlag.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Einführung in die Theorie der selbsttätigen Regler. Von *M. Schuler*-Göttingen (Technisch-physikalische Monographien, Band 9) X, 278 Seiten mit 175 Abbildungen (Leipzig 1957, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G.). Preis: geb. DM 24,—.

In dem vorliegenden Buch hat der Verfasser versucht, eine Anleitung zur Lösung regelungstechnischer Aufgaben mit elementaren Rechenmethoden zu geben, wobei bewußt auf die Anwendung von *Laplace*-Transformationen und der Frequenzgangmethode verzichtet wurde.

Nach einer kurzen Übersicht über die verschiedenen Arten der Regelung wird im Hauptteil des Buches die Theorie der Regler und Regelkreise betrachtet, d. h. die Aufstellung und Lösung der Schwingungsgleichungen und die Kriterien der Stabilität. Die letzten Kapitel zeigen an einigen Beispielen die Anwendung der dargelegten Methode. Die Darstellung wird unterstützt durch viele Abbildungen; die herausgearbeiteten Ergebnisse werden in Form kurzer Lehrsätze einprägsam zusammengefaßt.

Leider hat der Verfasser die Beispiele wie auch die Ableitungen der Sätze fast nur dem Gebiet der Mechanik entnommen, dies bedingt u. a., daß die Übertragung der Regeln auf nichtmechanische Regler nur unter Schwierigkeiten möglich ist. So sollte der Titel des Buches wohl besser „Einführung in die Theorie der *mechanischen* Regler" genannt werden. Gerade die moderne Entwicklung, Regelorgane zur Erhöhung der Sicherheit mit möglichst *wenigen* mechanisch beweglichen Konstruktionselementen auszurüsten, hätte nach Ansicht des Rezensenten zumindest eine Erwähnung der elektromagnetischen und elektronischen Regler erfordert. So kann auch die Meinung des Verfassers nicht unwidersprochen bleiben, daß diese elektrischen Methoden „... so wichtig ... (sie) im Laboratorium für die Versuchstechnik auch sind, ... sich bisher in Technik und Wirtschaft nicht durchsetzen können." (S. 37). Viele schnellaufende Regelstrecken, man denke nur an Kernreaktoren und Teilchenbeschleuniger, sind in ihrer Konstruktion auf geringe Trägheit des Meßorgans angewiesen, wie sie ein mechanisches Meßgerät nie haben kann.

Trotz dieser Beschränkung, die sich auch in der Nomenklatur zeigt (Begriffe wie PID-Verhalten werden z. B. nicht erwähnt), erscheint das Buch doch geeignet, dem Laien auf diesem Gebiet eine einfache und leicht verständliche Einführung in den Problemkreis zu geben.

Ad. Engelter (Marburg/Lahn)

Infrared Absorption Spectra (Ultrarot-Absorptionsspektren). Index for 1945–57. Von *H. M. Hershenson*-Cambridge/Mass. XVI, 111 Seiten (New York 1959, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 7.—.

Bei der zunehmenden Bedeutung und Benutzung der Ultrarotspektroskopie als Hilfsmittel der Forschung und Technik ist die Frage der schnellen und sicheren Auffindung von Literaturstellen, die sich mit den UR-Spektren bestimmter Stoffe befassen, ganz besonders wichtig geworden. Moderne Dokumentationssysteme, wie die vom Verlag Chemie, Weinheim, herausgegebene DMS-Kartei (Dokumentation Molekül-Spektroskopie), bedienen sich

dazu neuartiger Hilfsmittel, wie Lochkarten u. dgl. Aber abgesehen davon, daß diese Systeme erst seit kurzem angelaufen sind und nur die neu anfallende Literatur verarbeiten, in den vorher verflossenen Jahren aber eine Fülle wertvoller Angaben enthalten ist, ist manchem der damit verbundene Aufwand an Lochkarten, Sortiergeräten und Zeitbedarf unlieb. Hier greift das vorliegende Buch von *Hershenson* ein, das nichts anderes als die UR-Parallele zu seinem schon früher erschienenen und längst bewährten UV-Buch gleicher Art darstellt. Auf 111 großformatigen Seiten werden, nach Substanzen geordnet, etwa 16000 abgekürzte Zitate von Literaturstellen geboten, die sich mit UR-Spektren befassen. Sie sind für die Jahre 1945 bis 1957 den 33 wichtigsten chemischen Fachzeitschriften der westlichen Welt – der Osten mit Ausnahme von Japan befaßte sich zu jener Zeit mit diesem Gebiet noch nicht –, sowie einem Buche entnommen. Für die nachfolgenden Jahre sind Ergänzungsausgaben vorgesehen, und es ist zu hoffen, daß diese auch wirklich erscheinen. Es ist nicht nötig, das Vorhaben *Hershensons* und seine Ausführung besonders zu loben: es wird kaum einen Spektroskopiker geben, der nicht in Zukunft dieses handliche Buch auf seinem Arbeitstisch liegen haben wird.

W. Brügel (Ludwigshafen/Rh.)

Bibliographischer Abriß der Entwicklung der Kolloidchemie in der Sowjetunion. Von *A. W. Dumanskij* und *Z. M. Vascenko*. Folge 3 (1942–1952). 219 Seiten (Kiew 1958, Verlag der Ukrainischen Akademie der Wissenschaften) Preis: brosch. Rubel 8.30.

Das vorliegende Heft enthält die bibliographischen Daten für 2000 Publikationen kolloidchemischen Inhalts, die in den Jahren 1942 bis 1952, bis zum Beginn der Berichterstattung im „Referativnyj Žurnal, Chimija" durch das Institut für wissenschaftliche Information der Akademie der Wissenschaften der UdSSR in der Sowjetunion erschienen sind. Für die Zeitabschnitte 1942 bis 1945, 1946 bis 1949 und 1950 bis 1952 werden auf 6, 12 und 11 Seiten die wichtigsten Arbeiten kurz referiert und die Hauptlinien der Entwicklung der kolloidchemischen Theorien sowie auch der praktischen Anwendung kolloidchemischer Erkenntnisse in der Wirtschaft der Sowjetunion aufgezeigt. Die bibliographischen Angaben sind für jedes Jahr getrennt nach Autorennamen geordnet. Auf das Jahr 1942 entfallen 36 Publikationen, für die übrigen Jahre werden der Bibliographie folgende Zahlen entnommen: 1943: 37; 1944: 55; 1945: 104; 1946: 205; 1947: 251; 1948: 257; 1949: 336; 1950: 256; 1951: 175 und 1958: 288.

Ein Stichwortverzeichnis und ein Autorenregister, das auch die Namen von Ko-Autoren enthält, vervollständigen die sehr wertvolle Veröffentlichung. *K.-C. Buschbeck* (Frankfurt a. M.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

10. Colloquium der Gesellschaft für physiologische Chemie am 9./12. April 1959 in Mosbach-Baden: **Dynamik des Eiweißes.** VI, 200 Seiten mit 64 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960, Springer-Verlag). Preis: Brosch. DM 29,80.

Fieser, Louis F. und *Mary Fieser*-Cambridge, Mass.: **Lehrbuch der organischen Chemie.** 4. deutsche Auflage. Übersetzt von *Hans R. Hensel*-Heidelberg. XX, 1301 Seiten mit 51 Abbildungen und 91 Tabellen (Weinheim 1960, Verlag Chemie GmbH). Preis: Kunststoffeinband DM 56,—.

Frey, Horst E.-Whiting/Indiana: **Methoden zur chemischen Analyse von Gummimischungen.** 2. Auflage. VIII, 169 Seiten mit 26 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960, Springer-Verlag). Preis: Geb. DM 19,80.

Güterbock, H.-Friedelsheim/Pfalz: **Polyisobutylen und Isobutylen-Mischpolymerisate.** XII, 263 Seiten mit 20 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, Springer-Verlag) Preis: Geb. DM 49,80.

Hanahan, Donald J.-Seattle/Washington: **Lipide Chemistry.** 330 Seiten mit 26 Abbildungen und 32 Tabellen (New York 1960, John Wiley & Sons, Inc., Publishers). Preis: Geb. $ 10.00.

Jenckel, E., H. Wilsing, H. Dörffurt und *H. Rinkens*: **Kristallisation der Hochpolymeren** (Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 485). 50 Seiten mit 20 Abbildungen (Köln und Opladen 1958, Westdeutscher Verlag). Preis: Brosch. DM 15,70.

Koch, P.-A.-Netstal/Schweiz/Krefeld: **Rezeptbuch für Faserstoff-Laboratorien. Mikroskopische und chemische Textiluntersuchungen.** VII, 239 Seiten mit 49 Tabellen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960, Springer-Verlag). Preis: Geb. DM 31,50.

Kordes, E.-Bonn unter Mitarbeit von *K. Recker*: **Optische Daten zur Bestimmung anorganischer Substanzen mit dem Polarisations-Mikroskop.** XI, 192 Seiten mit 8 Abbildungen, 2 Farbtafeln und 8 Diagrammbeilagen (Weinheim-Bergstraße 1960, Verlag Chemie GmbH.). Preis: Geb. DM 43,—.

Lewis, J.-London und *R. G. Wilkins*-Sheffield: **Modern Coordination Chemistry, Principles & Methods.** XVI, 487 Seiten mit zahlr. Abbildungen und Tabellen (New York 1960, Interscience Publishers, Inc.). Preis: Geb. $ 12,50.

Mandl, F.-Manchester/England: **Introduction to Quantum Field Theory.** VII, 202 Seiten mit 39 Abbildungen (New York 1959, Interscience Publishers Inc.). Preis: Geb. $ 6.00.

Mannchen, W. und *A. Wibranetz*-Freiberg/Sa.: **Kolloidchemie.** 107 Seiten mit 58 Abbildungen (Freiberg/Sa. 1959, Bergakademie Freiberg-Fernstudium). Preis: Brosch. DM 3,50.

Press, J. J.-Brooklyn, New York: **Man-Made Textile Encyclopedia.** XXX, 913 Seiten mit zahlr. Abbildungen und Tabellen (New York 1960, Interscience Publishers, Inc.). Preis: Geb. $ 27,50.

Schäfer, Klaus-Heidelberg: **Statistische Theorie der Materie, Band I Allgemeine Grundlagen und Anwendungen auf Gase.** XI, 282 Seiten mit 27 Abbildungen und einem Tabellenanhang (Göttingen 1960, Verlag Vandenhoeck & Ruprecht). Preis: Geb. DM 38,—.

Scheffer, F.-Göttingen und *P. Schachtschabel*-Hannover: **Bodenkunde. Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde, I. Teil.** XI, 332 Seiten mit 65 Abbildungen, 69 Tabellen und 1 Farbtafel (Stuttgart 1960, Ferdinand Enke Verlag). Preis: Geb. DM 35,50.

Scheffer, F. und *B. Ulrich*-Göttingen: **Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde, III. Teil: Humus und Humusdüngung 2. Auflage, Band I Morphologie, Biologie, Chemie und Dynamik des Humus.** VII, 266 Seiten mit 45 Abbildungen und 39 Tabellen (Stuttgart 1960, Ferdinand Enke Verlag). Preis: Geb. DM 32,—.

Schwiete, H. E., H. Knoblauch und *Günther Ziegler*-Aachen: **Die Hydratation der Verbindungen 3 CaO · SiO_2 und β-2 CaO · SiO_2. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 748.** 56 Seiten mit 22 Abbildungen und 14 Tabellen (Köln-Opladen 1959, Westdeutscher Verlag). Preis: Kart. DM 15,70.

Wiberg, Kenneth B.: **Laboratory Technique in Organic Chemistry.** VIII, 262 Seiten mit 151 Abbildungen und 23 Tabellen (London 1960, McGraw-Hill Book Company Inc.). Preis: Geb. 58s.

Winnacker, K. und *L. Küchler*: **Chemische Technologie Band 3: Organische Technologie I.** 2. Auflage. XX, 912 Seiten mit 347 Abbildungen und 226 Tabellen (München 1959, Carl Hanser Verlag). Preis: Geb. DM 98,—, Subskr.-Pr. DM 89,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Cantow, H.-J. (Untersuchungslab. der Chem. Werke Hüls, Marl). **Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung in der Ultrazentrifuge bei der Θ-Temperatur.** (Makromol. Chem. **30**, 169–188, 1959.)

Es wird zunächst eine ausführliche Einführung in Theorie und Problematik der Sedimentationsanalyse mittels der Ultrazentrifuge gegeben. Vorteil des Verfahrens liegt besonders in der raschen Bestimmungsmöglichkeit einer Verteilungsfunktion. Die Bestimmung einer Molekulargewichtsverteilung am *Fleury*schen Θ-Punkt wird am Beispiel des Polystyrols beschrieben. Dazu genügt die Messung bei einer Konzentration, da die Konzentrationsabhängigkeiten von Sedimentation und Diffusion annähernd verschwinden. Annahmen über die Form der Verteilungsfunktion sind nicht erforderlich. Mittels unabhängiger Methoden wird die Richtigkeit der nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Verteilungen bewiesen. Verteilungskurven molekular sehr einheitlicher Polystyrole vom *Szwarc*- und vom *Bianchi-Price-Zimm*-Typus wurden vermessen.

Für die homologe Reihe der Polystyrole werden die Sedimentations- und die Diffusionskonstanten, außerdem die Viskositätszahlen in Cyclohexan bei 35° als Funktion des Molekulargewichts angegeben. Auch bei der Diffusion läßt sich die Θ-Temperatur zur Berechnung der Verteilung aus einer Messung ausnutzen. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Johnson, J. S., G. Scatchard u. *K. A. Kraus* (Oak Ridge, Nat. Lab., Chem. Div., Oak Ridge, Tenn., USA). **Die Anwendung der Interferenzoptik bei Gleichgewichts-Ultrazentrifugierung geladener Systeme.** (J. Physic. Chem. **63**, 787–793, 1959.)

Die Anwendung der Interferenzoptik zu Konzentrationsmessungen wird für die Gleichgewichtsultrazentrifugierung geladener gelöster Substanzen in Hilfselektrolyten diskutiert. Eine für die maschinelle Berechnung geeignete Berechnungsmethode wird angegeben. Testversuch an drei bekannten Systemen (Na_2MoO_4 in 1-m. $NaClO_4$, $BiOClO_4$ in 1-m. $NaClO_4$ und $BaCl_2$ in 1-m. HCl) werden vorgelegt, zusammen mit den zugehörigen Messungen der scheinbaren Volumina und der Brechungsindex-Inkremente. Die Ergebnisse zeigen, daß die Interferenzoptik wesentlich genauer arbeitet als die Schlierenoptik und daß die Anwendung eines eingebauten Mittelstücks die gleichzeitige Ultrazentrifugierung verschiedener Lösungen gestattet, ohne daß die Genauigkeit leidet. Die Bedeutung der Aktivitätskoeffizienten für die Berechnung des Aggregationsgrades und der Ladung aus den Daten der Ultrazentrifugierung wird an einer Diskussion des Bariumchlorid—HCl-Systems gezeigt. Ferner wird die Durchführbarkeit der Untersuchung von Komplexbildungsreaktionen erörtert.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Maron, S. H. (Dept. of Chem. and Chemical Engng., Case Inst. of Technol., Cleveland, O., USA). **Über das thermodynamische Verhalten nichtelektrolytischer Lösungen.** (J. Polymer Sci. **38**, 329 bis 342, 1959.)

Es wurde eine nicht-statistische Theorie der Änderungen der Enthalpie, Entropie und freien Energie bei der Bildung binärer Nichtelektrolytlösungen und der damit verknüpften thermodynamischen Eigenschaften, nämlich der Aktivität, des Aktivitätskoeffizienten, des osmotischen Drucks und des Lichtstreuungsverhaltens entwickelt. Die Theorie erfaßt die Volumenänderung beim Auflösen, das effektiv von den Molekülen eingenommene Volumen, ihre Wechselwirkung und ihre relative Größe als eine Funktion von Temperatur und Konzentration. Infolge des allgemeinen Charakters der Theorie sollte sie in gleicher Weise auf Polymerlösungen wie auf Lösungen von niedrigmolekularen Substanzen anwendbar sein.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Vickers, J. M. F. (Univ. of Toronto, Toronto 5, Ontario, Canada.) **Wärmeübergangskoeffizienten zwischen rasch strömenden Flüssigkeiten und Gasen und normalen Oberflächen.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 967–972, 1959.)

Wärmeübergangskoeffizienten zwischen einem kalten Luftstrom mit laminarer Strömung und einer beheizten Oberfläche wurden für einen Auftreffwinkel von 90° bestimmt. Die Ergebnisse werden in Beziehung gesetzt zur *Reynolds*schen Zahl an der Düse, der Entfernung von der Düse zur beheizten Fläche und der Entfernung vom Staupunkt des Strahls. Die erhaltenen Werte stimmen nicht mit den nach der mechanischen Theorie der Flüssigkeiten erwarteten überein. Dies wird einer ungewöhnlichen Strömungsform zugeschrieben. – Die Schlierenphotographie zeigt einen gedrehten Wirbel, der auf der normalen Oberfläche aufsteht.

E. Best (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Allen, P. E. M. u. *J. F. Harrod* (Chem. Dept., Univ. Birmingham, Großbritannien.) **Die Polymerisation von Styrol mit festen Katalysatoren aus Titan IV-Verbindungen und Grignard-Verbindungen.** (Makromol. Chem. **32**, 153–169, 1959.)

Die festen Katalysatoren werden hergestellt durch Reaktion von Titantetrachlorid oder Butylo-titanat mit Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogeniden. Diese Katalysatorsysteme polymerisieren Styrol rasch zu amorphem Pulver mit Molekulargewichten von 10^4–10^5.

Die Geschwindigkeit ist vergleichbar der durch Benzoylperoxyd initiierten Polymerisation. Die Messungen wurden dilatometrisch durchgeführt; die Apparatur ist näher beschrieben.

Die Aktivierungsenergie beträgt für alle aktiven Katalysatoren etwa 20 kcal/mol. Kinetische Untersuchungen zeigen, daß Kettenstart und Kettenwachstum durch eine Einschiebung des Monomeren an einer Metall-Kohlenstoff-Bindung vor sich gehen und daß der Abbruch spontan erfolgt. Erhitzt man die Katalysatoren auf 150°, so enthält das entstehende Polymer einen wesentlichen Teil an hochmolekularer, kristalliner Substanz; das Molekulargewicht beträgt etwa $5 \cdot 10^6$.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Bevington, J. C., J. Toole u. *L. Trossarelle* (Chem. Dept. Univ. Birmingham, Großbritannien). **Eine Studie über bromhaltige Peroxyde als Initiatoren**

bei der radikalischen Polymerisation von Styrol. (Makromol. Chem. **32**, 57–65, 1959.)

Die Darstellung von zwei bromhaltigen Peroxyden – Bis(3,5-dibrom-4-methoxy-benzoyl)-peroxyd und Bis(m-brombenzoyl)-peroxyd, die mit radioaktivem Kohlenstoff markierte Gruppen tragen, wird beschrieben. Styrol wird unter Verwendung dieser Initiatoren bei 60° und 80° in verschiedenen Konzentrationen in Benzollösung polymerisiert. Durch Endgruppenanalyse mittels radiochemischer Methoden wurde die Lebensdauer der kinetischen Kette ermittelt und daraus die Geschwindigkeit der Initiierungsreaktion und die gesamte Polymerisationsgeschwindigkeit berechnet. Es wurde festgestellt, daß bei diesen Peroxyden im Gegensatz zum Benzoylperoxyd die Übertragung auf den Initiator verstärkt eintritt. Der vorgeschlagene Mechanismus für diese Reaktion wird dadurch bewiesen. Werte für die Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls der Peroxyde werden angegeben. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Hart, R. (Serv. de Recherches Chimiques, Gevaert Photo, Mortsel, Belgien). **Synthese von Polyvinylamin durch Hydrolyse von tert.-Butyl-N-Vinylcarbamat.** (Makromol. Chem. **32**, 51–56, 1959.)

Es wird die Darstellung und Polymerisation von tert.-Butyl-N-Vinylcarbamat beschrieben. Auf Grund der großen Reaktivität der —NH—COO—$C(CH_3)_3$-Gruppe unterliegt das Polymere schon bei Zimmertemperatur einer sehr schnellen Spaltung durch Säuren in wäßrigem und nicht wäßrigem Medium. Diese Reaktion stellt eine bequeme und ergiebige Reaktion zur Herstellung von Polyvinylamin dar. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Kern, W., V. V. Kalé u. *B. Scherhag* (Org. chem. Inst. der Univ. Mainz). **Zur Polymerisation und Copolymerisation des Natriumvinylsulfonats.** (Makromol. Chem. **32**, 37–44, 1959.)

Die Alkalisalze der Vinylsulfonsäuren zeigen im Gegensatz zu der freien Säure und dem Vinylsulfonsäurechlorid eine ausgeprägte Neigung zur Polymerisation. Die Darstellung des Natriumvinylsulfonats (VS-Na) aus Natrium-chloräthansulfonat wird beschrieben. Die Polymerisation wird in konzentrierten wäßrigen Lösungen durchgeführt und mit UV-Licht initiiert. Die Polymerisationsgeschwindigkeit und der erreichte Umsatz hängen stark von der Acidität der Lösung ab. Es wurde gefunden, daß mit der Polymerisationsdauer und mit wachsendem Umsatz auch die Molekulargewichte des Polymeren ansteigen. Copolymerisation mit wasserunlöslichen Monomeren mit Hilfe von Emulgatoren gelingt nicht. Wasserunlösliche oder nur begrenzt lösliche ungesättigte Verbindungen, wie Styrol, Vinylacetat u. a., können in Dimethylsulfoxyd in homogener Lösung VS-Na copolymerisiert werden. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Mino, G., S. Kaizerman u. *E. Rasmussen* (American Cyanamide Comp., Res. Div., Bound Brook, N. J., USA). **Die Polymerisation von Acrylamid mit Cerinitrat-3-Chlor-1-Propanol—Redoxsystemen als Starter.** (J. Polymer Sci. **38**, 393–401, 1959.)

Die durch Cer(IV)-nitrat und 3-Chlor-1-Propanol gestartete Polymerisation von Acrylamid wurde in wäßriger Lösung bei 25° untersucht. Es wurde gefunden, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration und Nitrationenkonzentration unabhängig von der Cerionenkonzentration ist. Das Molekulargewicht des Polymers war sehr niedrig. Zur Deutung der Ergebnisse wird ein kinetisches Schema vorgeschlagen, nach dem die Cerionen sowohl für Start als auch für den Abbruch verantwortlich sind. Die Geschwindigkeitskonstante für den oxydativen Abbruch, die unabhängig von der Wasserstoffionen- und der Nitrationenkonzentration sein soll, wurde zu 10^5 l/Mol · sec gefunden.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

O'Driscoll, K. F. u. *A. V. Tobolsky* (The Frick Lab., Princeton Univ., Princeton, N. J., USA). **Li-aktivierte Copolymerisation von Styrol und Methylmethacrylat. III.** (J. Polymer Sci. **37**, 363–368, 1959.)

Copolymerisate von Styrol und Methylmethacrylat wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und deren Abhängigkeit von der Monomerenmischung untersucht. Der Reaktionsmechanismus wird unter der Annahme interpretiert, daß ein Elektronenaustausch mit nachfolgendem Ionenradikalwachstum vorliegt. Die Verfasser erläutern, daß sie bei Verwendung von Lithium in Ammoniak als Initiator andere Resultate erhalten als mit Natrium in Ammoniak.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Schumaker, V. N. (Dept. of Biochem., School of Medicine, Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA). **Molekulargewichtsverteilungen in polydispersen Systemen.** (J. Polymer Sci. **38**, 343–356, 1959.)

In der vorliegenden Arbeit werden Gleichungen ermittelt, die es gestatten, in sowohl bezüglich der Struktur als auch des Molekulargewichts polydispersen Systemen durch Kombination der Ergebnisse von Sedimentations-, Diffusions- und Viskositätsmessungen sinnvolle mittlere Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen anzugeben. Die spezielle Gleichung die in dieser Mit-, teilung verwendet wird, ist die Beziehung $M = AS^{\gamma}$, wo M und S das Molekulargewicht und die Sedimentationskonstante und A und γ Konstanten für das untersuchte Polymer-Lösungsmittelsystem sind. Die Größen A und γ sollen durch Messung von Diffusionskoeffizient und Viskositätszahl bestimmbar sein. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Cremer, E. (Physik.-chem. Inst. der Univ. Innsbruck, Österreich). **Prüfung von Adsorbentien und Katalysatoren mit Hilfe der Gaschromatographie.** (Angew. Chem. **71**, 512–514,1959.)

Für die Bestimmung der Oberfläche gekörnter oder pulvriger Substanzen läßt sich die Tatsache benutzen, daß die Verzögerungszeit der Oberfläche proportional ist. Es wird gezeigt, welche physikalischen Größen in dem Proportionalitätsfaktor enthalten sind. Es werden Messungen an verschiedenen Adsorbentien und an einer Katalysatorsubstanz (Zink-Ammonium-Vanadat) als Beispiele angeführt.
E. Best (Frankfurt a. M.)

Frisch, H. L., M. Y. Hellman u. *J. L. Lundberg* (Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N. J., USA). **Adsorption von Polymeren: Polystyrol an Kohle.** (J. Polymer Sci. **38**, 441–449, 1959.)

Die Adsorption von Polystyrol aus Toluollösung an Ruß wurde bei 25° bei verschiedenen Trocknungsgraden untersucht. Die Isotherme für

verhältnismäßig trockenen Ruß zeigte in Abhängigkeit von der Konzentration anfangs einen charakteristischen steilen Anstieg und erreichte einen Sättigungswert. Viskositätszahlmessungen zeigen, daß offenbar größere Moleküle bevorzugt werden bei der Adsorption. Die Desorptionsgeschwindigkeit scheint so klein zu sein, daß die Adsorption von Polystyrol für einen Zeitraum von etwa zwei Wochen praktisch irreversibel ist. Die Gesamtadsorption des Polymeren wird durch extreme Trocknung und durch Sättigung des Systems mit Wasser herabgesetzt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

b) Emulsionen

Barb, W. G. u. *W. Mickuki* (Yarsley Res. Labs., Ltd., Chessington, Surrey, Großbritannien). **Über die Koagulation von Polymerlatex beim Einfrieren und Wiederauftauen.** (J. Polymer Sci. **37**, 499–514, 1959.)

Die Verteilung der Partikelgrößen von Koagulaten, die durch Einfrieren und Wiederauftauen von Emulsionen von bei Normaltemperatur harten und glasigen Polymeren (Styrol und Styrolcopolymere) erhalten worden waren, wurde untersucht. Es wird gezeigt, daß die Größenverteilung der Teilchen primär von der Makrostruktur der gefrorenen Masse abhängt. Eingehend wird der Einfluß der chemischen Struktur des Polymers auf die Koagulation diskutiert und an Hand der Ergebnisse gezeigt, daß das übliche Konzept einer Glasumwandlung auf sehr kleine Latexteilchen nicht angewandt werden kann. Auf diese Weise kann auch die Bildung eines kontinuierlichen Films aus feiner Latex bei Temperaturen unterhalb der Umwandlungstemperatur des makroskopischen Polymeren erklärt werden.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlenhydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Liang, C. Y. u. *R. H. Marchessault* (Res. and Develop. Div., American Viscose Corp., Marcus Hook, Pa., USA). **Infrarotspektren von kristallinen Polysacchariden. 1. Wasserstoffbindungen in nativen Zellulosen.** (J. Polymer Sci. **37**, 385–395, 1959.)

Die Unterschiede in den Infrarotspektren von Bakterien- und Ramiezellulosekristalliten bei polarisiertem Licht im 3 μ-Bereich werden der unterschiedlichen Kristallinität und der Orientierung zugeschrieben. Im CH-Dehnungsbereich werden zwei neue Banden beobachtet. Auf Grund der gefundenen Polarisation der Banden im OH-Dehnungsbereich ergibt sich, daß die Wasserstoffbindungen in der Kristallstruktur der Zellulose definiert angeordnet sein müssen. Dies macht eine Konformationsänderung der Cellobiose erforderlich, die eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem C(3)-Hydroxyl und dem Sauerstoff der benachbarten Glucoseeinheit ermöglicht.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Oosawa, F., S. Asakura, K. Hotta, N. Imai u. *T. Ooi* (Dept. of Phys., Fac. of Sci., Nagoya Univ., Nagoya, Japan). **G-F-Umwandlung des Aktins als Faserumwandlung.** (J. Polymer Sci. **37**, 323–336, 1959.)

Durch Messungen der Strömungsdoppelbrechung, der Lichtstreuung, der Viskosität und der Sedimentation von Aktinlösungen wurde die G-F-Umwandlung des Aktins bei Gegenwart von Magnesiumionen untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß die G-F-Umwandlung des Aktins als eine reversible Faserkondensation betrachtet werden kann. Bei konstanter Magnesiumionenkonzentration existiert eine kritische Konzentration, oberhalb derer es zur Bildung faseriger Aggregate kommt (F-Aktin). Die F-Aktine koexistieren mit den G-Aktinmolekülen, deren Konzentration unabhängig von der Konzentration des aktiven Aktins beim kritischen Punkt ist. Die mitgeteilten Ergebnisse stehen in qualitativer Übereinstimmung mit theoretischen Ergebnissen, die von einem der Autoren erhalten wurden.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Scherer, P. C., M. C. Hawkins u. *D. W. Levi* (Virginia Polytechn. Inst., Blackburg, Va., USA). **Dielektrische Dispersion von Äthylzellulose in n-Butylacetatlösung.** (J. Polymer Sci. **37**, 369–374, 1959.)

Es wurde durch Messung der Kapazitätsänderung von Äthylzellulose in n-Butylacetatlösungen und Bestimmung der Frequenz, bei der die dielektrische Dispersion den Wert 0,50 hat, die gleiche Abhängigkeit der Viskositätszahl von der kritischen Frequenz erhalten wie bei Lösungen in anderen Lösungsmitteln. Technische Schwierigkeiten der Kapazitätsmessungen wurden durch eine im einzelnen beschriebene Zusatzschaltung überwunden, die wahrscheinlich auch die Verwendung von Lösungsmitteln mit noch höherer Dielektrizitätskonstante gestatten wird.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Braun, D. (Org. Chem. Inst. der Univ. Mainz.) **Über Umsetzungen an Poly-p-Lithiumstyrol. 1. Darstellung und Hydrolyse der makromolekularen metallorganischen Verbindung.** (Makromol. Chem. **30**, 85–95, 1959.)

Bei dem relativ reaktionsträgen Polystyrol führen chemische Umsetzungen, wie Nitrieren, Sulfurieren usw., meist zu wenig einheitlichen Produkten. Glatt verläuft jedoch die Jodierung von Polystyrol mit Jod und Jodsäure. Als Lösungsmittel dient Nitrobenzol. Bei einer Reaktionstemperatur von 90° erzielt man nach 30 Stunden einen Jodgehalt von 50%; das bedeutet, daß 90% aller Polystyrolgrundbausteine jodiert sind, vorausgesetzt, daß nur Monosubstitution eingetreten ist. Der Vergleich der Spektren dieses jodierten Polystyrols mit den Spektren eines Produktes, das durch Polymerisation von p-Jodstyrol erhalten wurde, zeigt eindeutig, daß ausschließlich Monosubstitution, und zwar in p-Stellung, eingetreten war.

Wird das Poly-p-Jodstyrol in eine überschüssige Lösung von Butyllithium in Benzol eingetropft, so tritt die Metallierung glatt ein. Durch Eingießen der Reaktionsmischung in Methanol tritt Hydrolyse ein und man erhält in quantitativer Ausbeute Polystyrol. Liegt Butyllithium nicht im Überschuß vor, so reagiert Poly-p-Lithiumstyrol mit nichtumgesetztem Poly-p-Jodstyrol nach Art einer *Wurtz-Fittig*-Synthese und es bilden sich vernetzte Produkte, die nach der Hydrolyse nicht mehr in Benzol löslich sind.

Dis Viskositätszahlen der Polymeren während der Jodierung werden verfolgt. Es ergibt sich, daß die Viskositätszahlen stark absinken mit zunehmender Jodierung. Es wird nachgewiesen, daß kein nennenswerter Abbau des Makromoleküls stattfindet; also zeigt das Poly-p-Jodstyrol ein ganz anderes Viskositätsverhalten als das unsubstituierte Polystyrol. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Horn, C. F. (European Res. Assoc., Brüssel, Belgien.) **Polyamide aus Diketo-α,ω-Dicarbonsäuren und Diamiden.** (Makromol. Chem. **32**, 45–50, 1959.)

Die Darstellung von Dicarbonsäure folgender Struktur wird beschrieben:

$$HOOC-(CH_2)_n-CO-Ar-CO-(CH_2)_n-COOH$$

und

$$HOOC-(CH_2)_n-CO-(CH_2)_m-CO-(CH_2)_n-COOH$$

Diese Verbindungen konnten einwandfrei mit α-ω-Diaminen zu hochmolekularen, hellfarbigen, kristallinen Polyamiden polykondensiert werden. Der Einfluß der Ketogruppen macht sich im Vergleich mit ähnlich gebauten Polymeren ohne Ketogruppen in einer höheren Fließtemperatur und gesteigerten Schmelzwärme bemerkbar. Die unterhalb 215° kondensierten Polymeren waren im wesentlichen linear und zeigten faserbildende Eigenschaften und Kaltverstreckbarkeit. Oberhalb dieser Temperatur trat während der Polykondensation Verzweigung und Vernetzung ein. Entsprechend dem Vernetzungsgrad wurden entweder filmbildende Produkte, Spritzgußmassen oder steife schaumstoffartige Polymere erhalten. Alle Produkte erwiesen sich unterhalb 280° als hitzebeständig. Die dargestellten monomeren Säuren wurden auch mit Adipinsäure und Hexamethylendiamin copolykondensiert. Die hergestellten Copolyamide waren teilweise vernetzt.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Yoda, N. (Central Res. Lab., Toyo Rayon Co., Otsu, Japan). **Synthese von Polyanhydriden. 2. Neue aromatische Polyanhydride mit hohen Schmelzpunkten und faserbildenden Eigenschaften.** (Makromol. Chem. **32**, 1–12, 1959.)

Die Darstellung verschiedener Dicarbonsäuren wird beschrieben, die folgenden Bau haben:

$$HOOC-(CH_2)_n-AR-(CH_2)_n-COOH$$

oder

$$HOOC-(CH_2)_n-O-Ar-O-(CH_2)_n-COOH.$$

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid werden hieraus hochpolymere Anhydride hergestellt. Im Gegensatz zu den von *Carothers* dargestellten aliphatischen Polyanhydriden besitzen diese Polyanhydride hohe Schmelzpunkte und zeigen eine gute Hydrolysenbeständigkeit. Die Einführung einer Methylgruppe oder einer Methylgruppe und Ätherbindung zwischen den aromatischen Kern und die Carboxylgruppe in die Hauptkette erhöht die Biegsamkeit der molekularen Kette, erniedrigt den Schmelzpunkt und verursacht durch die Anhäufung der Phenylenkerne längs der Polymerkette die molekulare Struktur einer dichtesten Packung. Verschiedene dieser Polyanhydride besitzen Schmelzpunkte von 160°–200° und zeigen gute Film- und Faserbildungseigenschaften. Ihre Kristallinität kann durch Tempern stark erhöht werden. Der Einfluß der molekularen Struktur auf die physikalischen Eigenschaften der Polyanhydride wird diskutiert. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Zahn, H. u. *P. Schäfer* (Chem. Inst. der Univ. Heidelberg u. Wollforschungsinst. der TH Aachen). **Zur Kenntnis der Oligomeren des Acrylnitrils. 2. Polymerisations- und Abbauversuche.** (Makromol. Chem. **30**, 225–237, 1959.)

Die Polymerisation von Acrylnitril zu niederen Oligomeren gelingt nur, wenn zu dem Reaktionsgemisch ein Regler mit hoher Übertragungskonstante zugesetzt wird. Höhere Reaktionstemperatur und starke Verdünnung durch ein inertes Lösungsmittel verringern die Wachstumsgeschwindigkeit, wodurch die Bildung von Oligomeren gegenüber Polymeren begünstigt wird. Die Polymerisation mit Benzoylperoxyd als Katalysator und Dodecylmercaptan in Verbindung mit Pyridin als Regler ergibt ein Polymerisat vom mittleren viskosimetrischen Molekulargewicht 950. Durch fraktionierte Fällung aus Dimethylformamid mit Methanol wurden Oligomere mit einem Molekulargewicht ab 280 und einem Schmelzpunkt ab 170° erhalten.

Beim thermischen Abbau von Polyacrylnitril wird wenig Blausäure abgespalten. Die bei 550° entstehenden flüssigen Produkte erwiesen sich hauptsächlich als Nitrile, die in vier Fraktionen getrennt werden konnten. Darunter konnten Acrylnitril und erstmals ein Dimeres entdeckt werden, das mit synthetischem 1,3-Dicyanbutan identisch war. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Bockemüller, W. (Chemotherapeut. Forschungsinst., Georg-Speyer-Haus, Frankfurt a. M.). **Zonenelektrophorese in Agar-Gel. 2. Ein interferometrisches Verfahren.** (Z. Naturforschg. **13b**, 772–783, 1958.)

Es wird ein interferometrisches Verfahren beschrieben, um die Trennung bei der Zonenelektrophorese direkt in Form der Konzentrationskurve zu verfolgen. Das schon beschriebene *Philpot-Svensson*-Verfahren zeigt die Änderung der Konzentration c pro Wegänderung y, also dc/dy als Funktion von y. Daraus muß erst das Konzentrationsdiagramm berechnet werden. Nun wird der Anschaulichkeit wegen die Darstellung in Form der Konzentrationskurve bevorzugt. Dies erlaubt die interferometrische Methode. Diese Methode wurde bereits von *Svensson* für die U-Rohr-Elektrophorese gezeigt, hat für die normale Elektrophorese oder auch für die Ultrazentrifuge jedoch keine praktische Bedeutung; dagegen verdient dieses Verfahren für die Zonenelektrophorese besondere Beachtung.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Kirchner, K. (Inst. für Chem. Technol. der T.H. München). **Selbständig messendes und registrierendes Viskosimeter.** (Chem.-Ing.-Techn. **31**, 525–526, 1959.)

Es wurde eine Anordnung beschrieben, die selbsttätig registrierende Messungen an dem für hochpolymere Flüssigkeiten besonders geeigneten *Ubbelohde*-Viskosimeter vornimmt. Der Flüssigkeitsmeniskus wird hierbei photoelektrisch abgetastet und mittels eines elektrischen Zählwerks registriert. Nach Ablauf einer Messung schaltet das Gerät automatisch auf Wiederholung der Messung. Ein Manostat erlaubt die Einstellung von vier verschiedenen Arbeitsdrucken.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Vom 23. bis 25. Mai 1960 findet in der Bundesanstalt für Materialprüfung, *Berlin-Dahlem*, ein

Rheologisches Kolloquium

statt.

Vorgesehen sind Vorträge aus folgenden Bereichen:

I. Metalle und andere Festkörper

(Verhalten unter Zeitstandbeanspruchung, elastische Spannungsfelder, Festigkeit, bildsame Formgebung, Strukturmechanik, Relaxationserscheinungen)

II. Hochpolymere, Fließvorgänge, Viskosimetrie

(Theorie der Flüssigkeiten, Fließgesetze, Fließverhalten der Lösungen von Hochpolymeren, Molekulargewichtsbestimmungen, Strukturanalyse, Viskositätsmessungen)

III. Reibung, Schmierung und Verschleiß

(Zur Theorie der Rollreibung, Gleitlager, Motor- und Getriebeschmierung, Feinmechanikschmierung, Reibung und Verschleiß bei der Metallverarbeitung, Prüfverfahren, Lagermetallprüfung).

Ausführliche Programme sind anzufordern bei der Geschäftsstelle der Deutschen Rheologischen Gesellschaft e. V., Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 87

Soeben erscheint:

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts

Eine Thermodynamik für Chemiker und Chemie-Ingenieure

Von Prof. Dr. **K. Denbigh** (Edinburgh und Cambridge)

Autorisierte Übersetzung von Dr. **K. J. Oel** (Göttingen) · Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. **W. Jost** (Göttingen) · XVIII, 474 Seiten mit 47 Abb. u. 15 Tab. 1959. Ganzleinen DM 50,—

Aus dem Inhalt:

I. Die Grundlagen der Thermodynamik

1. Erster und zweiter Hauptsatz – 2. Hilfsfunktionen und Gleichgewichtsbedingungen

II. Reaktions- und Phasengleichgewichte

3. Thermodynamik der Gase – 4. Reaktionsgleichgewicht bei Gasen – 5. Die Phasenregel – 6. Phasengleichgewichte im Einkomponenten-System – 7. Allgemeine Eigenschaften der Lösungen und die Gleichung von Gibbs-Duhem – 8. Ideale Lösungen – 9. Nicht-ideale Lösungen – 10. Reaktionsgleichgewichte in Lösungen. Elektrolyte

III. Thermodynamik und Molekularstruktur der Materie

11. Die statistische Bedeutung von Entropie und freier Energie – 12. Die Zustandssumme für ein ideales Gas – 13. Ideale Kristalle und der dritte Hauptsatz – 14. Reguläre Lösungen und Adsorption – 15. Beziehungen zwischen chemischem Gleichgewicht und chemischer Kinetik.

Anhang: Lösung der Übungsaufgaben – Namen- und Sachregister

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Die Fachrichtung

Biochemie

hat sich in den letzten Jahrzehnten immer stärker zu einer modernen eigenständigen Wissenschaft entwickelt. Ihre Wurzeln hat sie in der klassischen Kolloidchemie (*Wo. Ostwald, Liesegang, Lichtwitz* u. a.). Daher hat sich der Verlag die Pflege auch dieses Seitenzweiges der Kolloidwissenschaft nach dem Kriege angelegen sein lassen:

- **Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen**
  Von Prof. Dr. F. Heepe-Münster
  (Wiss. Forschg. Ber., Bd. 61)
  XVI, 241 Seiten mit 8 Abb. und 13 Tab. 1953. Brosch. DM 30,—, Ganzln. DM 33,—.

- **Biochemie der Ernährung**
  Von Prof. Dr. Dr. K. Lang-Mainz
  (Beitr. Ernährungswiss., Bd. 1)
  XV, 411 Seiten mit 9 Abb., 24 Schemata und 214 Tab. 1957. Ganzln. DM 54,—.

- **Fortschritte der Serologie**
  Von Prof. Dr. H. Schmidt-Wabern/Bern
  2. Auflage. XXIII, 1114 Seiten mit 87 Abb. 1955. Kunstleder DM 150,—.

- **Die Konglutination – Das Komplement**
  Von Prof. Dr. H. Schmidt-Wabern/Bern
  (Fortschr. Immunitätsforschg., Bd. 1)
  XII, 124 Seiten, mit 8 Abb. 1959. Kart. DM 20,—.

- **Das Properdin**
  Von Prof. Dr. H. Schmidt-Wabern/Bern
  (Fortschr. Immunitätsforschg., Bd. 2)
  XII, 149 Seiten mit 15 Abb. 1959. Kart. DM 28,—.

- **Die ernährungsphysiologischen Eigenschaften der Fette**
  (Wiss. Veröff. Dtsch. Ges. Ernährung, Bd. 1)
  VIII, 190 Seiten mit 38 Abb. 1958. Kart. DM 35,—.

- **Veränderungen der Nahrung durch industrielle und haushaltmäßige Verarbeitung**
  (Wiss. Veröff. Dtsch. Ges. Ernährung, Bd. 5)
  Ca. VIII, 280 Seiten mit zahlr. Abb. 1960. Kart. ca. DM. 48,—.

DARMSTADT
DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG

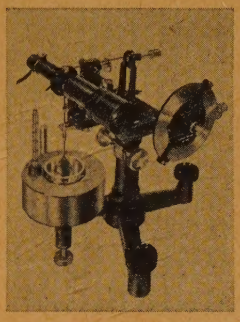
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89-95, 99, 100, 109
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2-3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51-54

Angebote erbeten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

---

Marburger Diskussionstagungen

Herausgegeben von
Prof. Dr. F. H. Müller – Marburg/Lahn

Band 1: Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen

1. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 16.–17. 5. 1950 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120)*
IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. Vergriffen

Band 2: Das Relaxationsverhalten der Materie

2. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 2.–4. 10. 1953 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)*
IV, 224 Seiten mit 122 Abb. 1953. Kart. DM 24,—

Band 3: Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte des Materials

3. Diskussionstagung gehalten zu Bad Nauheim vom 22.–23. 4. 1958 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 165)*
IV, 142 Seiten mit 149 Abbildungen. 1959. Kart. DM 20,—

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt

1960
FILED IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad, Kandelstr. 4.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany